

**Entwicklung und Anwendung Kobalt-katalysierter  
Reaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und deren  
Umsetzung in elektrochemischen Reaktionen**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**M. Sc. Philipp Röse**

aus  
Bad Wildungen

Marburg, 2017

Eingereicht am 27. März 2017.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als

Disseratation angenommen am 27. März 2017.

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. Gerhard Hilt

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Eric Meggers

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Mai 2017.

**Im Rahmen der Promotion sind bisher folgende Veröffentlichungen erschienen:**

P. Röse, S. Emge, C. A. König, G. Hilt, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 1359-1372. „Efficient Scholl Reactions via Electrochemical Regeneration of DDQ under Mild Reaction Conditions“.

P. Röse, G. Hilt, *Synthesis* **2016**, 48, 463-492. (Review) “Cobalt-Catalysed Bond Formation Reactions; Part 2”.

P. Röse, C. C. M. Garcia, F. Pünner, K. Harms, G. Hilt, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 7311-7316. “Cobalt-Catalyzed Cross-Benzannulation of Conjugated Enynes and Diynes”.

F. Weber, A. Schmidt, P. Röse, M. Fischer, O. Burghaus, G. Hilt, *Org. Lett.* **2015**, 17, 2952-2955. “Double-Bond Isomerization: Highly Reactive Nickel Catalyst Applied in the Synthesis of the Pheromone (9Z,12Z)-Tetradeca-9,12-dienyl Acetate”.

C. Wang, Y. Zheng, H. Huo, P. Röse, L. Zhang, K. Harms, G. Hilt, E. Meggers, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 7355-7359. “Merger of Visible Light Induced Oxidation and Enantioselective Alkylation with a Chiral Iridium Catalyst”.

P. Röse, S. Emge, J.-I. Yoshida, G. Hilt, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 11, 174-183. “Electrochemical Selenium- and Iodonium-Initiated Cyclization of Hydroxy-Functionalized 1,4-Dienes”.

H. Huo, X. Shen, C. Wang, L. Zhang, P. Röse, L.-A. Chen, K. Harms, M. Marsch, G. Hilt, E. Meggers, *Nature* **2014**, 515, 100-103. “Asymmetric photoredox transition-metal catalysis activated by visible light”.

## Konferenzbeiträge:

S. Nowak, P. Sůznik, P. Röse, H. Bode, G. Hilt, U. Koert, Poster: *“Muta- and Total Synthesis of Natural Products: Erythromycin and Pristinamycin IIA”*, SynChemBio Symposium, 16. February **2016**, Rauischholzhausen.

P. Röse, G. Hilt, Präsentation: *“Electrochemical Selenium- and Iodonium-Initiated Cyclisation of 1,4-Dienes”*, German-American Symposium on Electrochemistry, 3. September **2015**, Mainz.

P. Röse, G. Hilt, Poster: *“Electrochemical Reactions of 1,4-Dienes”*, ORCHEM 2014, 15-17. September **2014**, Weimar.



Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Anleitung von Prof. Dr. Gerhard Hilt in der Zeit vom April 2013 bis März 2017 angefertigt.

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Gerhard Hilt für die interessante Themenstellung und ausgezeichnete Betreuung während der Doktorarbeit, und dass er immer ein offenes Ohr für Ideen und Probleme aller Art hatte und mir sehr viel Freiraum bei der Verwirklichung eigener Ideen gelassen hat.

Für die Bereitschaft, sich als Zweitguachter dieser Arbeit zur Verfügung zu stellen, möchte ich Herrn Prof. Dr. Eric Meggers danken. Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert für die Bereitschaft sich als Prüfer zur Verfügung zu stellen.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Hilt für die tolle Zusammenarbeit, die gute Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit, die ich während und außerhalb der Arbeitszeit mit ihnen verbraucht habe, bedanken. Mein Dank gilt Dr. Florian Erver, Dr. Marion Arndt, Dr. Florian Pünner, Dr. Anne Miersch, Dr. Laura Kersten, Dr. Julian Kuttner, Dr. Anastasia Schmidt, Dr. Alexander Nödling, Natalia Kamm, Dennis Belz, Felicia Weber, Robert Möckel, Corinna Kohlmeyer, Emre Babaoglu, Patrick Baumann, Lea Brechmann, Luomo Li, Lars Sattler und Sebastian Weber. Allen Korrekturlesern möchte ich herzlich für ihre gewissenhafte Arbeit danken. Auch danke ich meinen Laborkollegen, insbesondere Anastasia Schmidt und Florian Pünner, für die gute Stimmung im Labor.

Des Weiteren danke ich allen Vertiefungs- und Bachelorstudenten für ihre zu dieser Arbeit geleisteten Beiträge. Mein Dank gilt Lea Brechmann, Steffen Emge, André Schmiegel, Carmen Carlotta Magraner Garcia, Mathias Schacht, Stefan Trenker, Maximilian Kienel, Dennis Belz, Sebastian Weber, Philipp Hofmann, Lars Sattler, Lukas Zygalski, Otto Peters, Paul Nikodmiak, Frank Kilgenstein, Kerstin Mark, Christoph König, Timo von Keutz, Lei Zhang, Theodor Peez und Emre Babaoglu.

Bei Martina Pfeiffer möchte ich mich besonders für die freundliche und gute Zusammenarbeit bedanken.

Den Mitarbeitern der Serviceabteilungen des Fachbereichs Chemie danke ich für ihre hervorragende Arbeit, durch die erst ein reibungsloser Ablauf der Forschung ermöglicht wurde. Besonderer Dank gilt Jan Bamberger und Dr. Uwe Linne für die Hilfe bei der Wartung und den Reparaturen unserer GC-MS Spektrometer. Auch danke ich Markus Klein und Jörg Peilstöcker für die Geduld und Mühe bei der Anfertigung der Elektrolysezellen.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und Freunden, die mich während des ganzen Studiums und der Promotion unterstützt haben. Meiner Freundin Lisa Unkel danke ich für die vielen schönen gemeinsamen Jahre und ihre uneingeschränkte Unterstützung und Rückhalt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1. Übergangsmetall-katalysierte Benzanellierung von Aromaten .....	1
1.2. Elektrochemische Reaktionen .....	8
1.2.1. Methoden zur Analyse von elektrochemischen Prozessen .....	13
1.2.1.1. Grundlagen der Cyclovoltammetrie .....	13
1.2.1.2. Grundlagen der differentiellen Puls-Voltammetry .....	15
1.3. Die SCHOLL-Reaktion .....	17
1.4. Elektrochemische Selenium- und Iodoniumionen-vermittelte Veretherungen von nicht aktivierten Olefinen .....	25
<b>2. Aufgabenstellung .....</b>	<b>29</b>
2.1. Kobalt-katalysierte gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von 1,3-Eninen mit Buta-1,3- diinen .....	29
2.2. Elektrochemisch mediierte oxidative Kupplung von Polyaromaten.....	30
2.3. Elektrochemische Veretherung von 1,4-Dienolen .....	31
<b>3. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>32</b>
3.1. Gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von 1,3-Eninen mit Buta-1,3-Diinen.....	32
3.1.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen.....	33
3.1.2. Gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von C4-substituierten 1,3-Eninen mit symmetrischen Buta-1,3-Diinen .....	37
3.1.3. Gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von C4-substituierten 1,3-Eninen mit unsymmetrischen Buta-1,3-Diinen .....	41
3.2. Elektrochemisch mediierte oxidative Kupplung von Polyaromaten.....	45
3.2.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen .....	46
3.2.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen.....	49
3.2.3. Elektrochemische oxidative Kupplung von <i>ortho</i> -Terphenylen .....	54
3.2.4. Elektrochemische oxidative Kupplung von 1,2,4-Triphenylbenzol-Derivaten .....	58

3.2.5. Elektrochemische oxidative Kupplung zur Synthese von Hexabenzocorone-Derivaten.....	61
3.3. Elektrochemische Veretherung von 1,4-Dienolen .....	66
3.3.1. Kobalt-katalysierte 1,4-Hydrovinylisierung zur Darstellung von 1,4-Dienolen .....	66
3.3.2. Seleniumionen vermittelte Veretherung von 1,4-Dienolen .....	72
3.3.2.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen der Seleniumionen-vermittelten Veretherung von 1,4-Dienolen .....	75
3.3.2.2. Synthese der Phenylselenyl-funktionalisierten Tetrahydrofurane und Pyrane .....	78
3.3.2.3. Oxidative Eliminierung des Phenylselenyl-Substituenten .....	84
3.3.3. Iodoniumionen vermittelte Veretherung von 1,4-Dienolen.....	87
3.3.3.1. Untersuchung der Reaktionsbedingungen.....	87
3.3.3.2. Elektrochemische Synthese von Iod-funktionalisierten Tetrahydrofuranen .	93
3.3.3.3. Funktionalisierung der Iod-substituierten Tetrahydrofurane .....	96
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>99</b>
4.1. Kobalt-katalysierte gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von 1,3-Eninen mit Buta-1,3-diinen .....	99
4.1.1. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	99
4.1.2. Ausblick für die gekreuzte [4+2]-Benzanellierung.....	100
4.2. Elektrochemisch DDQ-medierte oxidative Kupplung von Polyaromaten.....	101
4.2.1. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	101
4.2.2. Ausblick für die elektrochemisch DDQ-medierte oxidative Kupplung von Polyaromaten .....	104
4.3. Elektrochemische Veretherung von 1,4-Dienolen .....	105
4.3.1. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	105
4.3.2. Ausblick für die elektrochemische Veretherung von 1,4-Dienolen.....	107
<b>5. Conclusion and Outlook.....</b>	<b>109</b>
5.1. Cobalt-Catalysed Crossed [4+2]-Benzannulation of 1,3-Enynes and Buta-1,3-diynes	109

5.1.1. Summary of the Results .....	109
5.1.2. Outlook of the Crossed [4+2]-Benzannulation .....	110
5.2. Electrochemical DDQ-Mediated Oxidative Coupling of Polyaromatics.....	111
5.2.1. Summary of the Results .....	111
5.2.2. Outlook of the Electrochemical DDQ-Mediated Oxidative Coupling of Polyaromatics .....	114
5.3. Electrochemical Etherfication of 1,4-Dienols.....	115
5.3.1. Summary of the Results .....	115
5.3.2. Outlook of the Electrochemical Etherfication of 1,4-Dienols .....	117
<b>6. Experimental Section .....</b>	<b>119</b>
6.1. General Information .....	119
6.2. Setup of the Electrolysis Cells .....	123
6.3. Description of Experiments.....	125
6.3.1. Cobalt-Catalyzed Cross [4+2]-Benzannulation of 1,3-Enynes and Buta-1,3-diynes .....	125
6.3.1.1. Synthesis of C4-Substituted 1,3-Enynes .....	125
6.3.1.2. Synthesis of Symmetrical Buta-1,3-diynes .....	130
6.3.1.3. Cobalt-Catalyzed Cross [4+2]-Benzannulation of 1,3-Enynes with Symmetrical Buta-1,3-diynes .....	134
6.3.1.4. Synthesis of Unsymmetrically Substituted Buta-1,3-diynes.....	146
6.3.1.5. Cobalt-Catalyzed Cross [4+2]-Benzannulation of 1,3-Enynes with Unsymmetrical Buta-1,3-diynes.....	150
6.3.1.6. Desilylation of the [4+2]-Benzannulation Products.....	158
6.3.2. Electrochemical Mediated Oxidative Coupling of Polyarenes .....	162
6.3.2.1. Synthesis of Aryl-Functionalized Boronic Acids.....	162
6.3.2.2. SUZUKI Cross-Coupling Reaction for the Synthesis of Therphenyl Derivatives .....	168

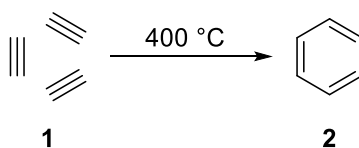
6.3.2.3. Cobalt-Catalysed [2+2+2]-Cyclotrimerization of Phenylacetylene Derivatives .....	181
6.3.2.4. Synthesis of the 1,3,5-Tris(biphenyl)benzene Derivatives .....	190
6.3.2.5. Electrochemical DDQ-mediated Oxidative Coupling of Polyaromatics ....	199
6.3.3. Electrochemical Etherfication of 1,4-Dienols .....	216
6.3.3.1. Synthesis of Aryl-Substituted Buta-1,3-dienes .....	216
6.3.3.2. Cobalt-Catalyzed 1,4 Hydrovinylation of Allyl Alcohol with Buta-1,3-dienes .....	226
6.3.3.3. Cobalt-Catalyzed 1,4-Hydrovinylation of Aryl-Substituted Buta-1,3-dienes with Allyloxytrimethylsilane and Subsequent Desilylation.....	229
6.3.3.4. Synthesis of 1,4-Dienols Containing Secondary Alcohol Functions .....	245
6.3.3.5. Electrochemical Selenoalkoxylation of 1,4-Dienols .....	249
6.3.3.6. Oxidative Elimination of Phenylselenylethers .....	264
6.3.3.7. Electrochemical Iodoetherfication of 1,4-Dienols .....	269
6.3.3.8. Follow-up Reactions of Iodo-Substituted Ethers .....	280
<b>7. Kristallographischer Anhang .....</b>	<b>284</b>
<b>8. NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen .....</b>	<b>287</b>
<b>9. Anhang zur Elektroanalytik .....</b>	<b>301</b>
<b>10. Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>303</b>
<b>11. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>307</b>

# 1. Einleitung

## 1.1. Übergangsmetall-katalysierte Benzanellierung von Aromaten

Benzolderivate stellen eine der wichtigsten Verbindungsklassen der organischen Chemie dar und sind in allen Teilgebieten der Chemie, wie der Naturstoff- oder Wirkstoffsynthese,<sup>[1]</sup> der metallorganischen,<sup>[2]</sup> der Peptid- und Kohlenhydratchemie,<sup>[3]</sup> der Lebensmittelchemie<sup>[4]</sup> als auch in den Materialwissenschaften vertreten.<sup>[5]</sup> Aus diesem Grund besteht seit jeher ein großes Interesse an der Entwicklung neuartiger und effizienter Synthesemethoden. Klassische Methoden gehen dabei von der stufenweisen Funktionalisierung von Benzol durch nukleophile oder elektrophile aromatische Substitution aus.<sup>[6]</sup> Einen großen Einfluss auf die synthetische Chemie hatten in den letzten Jahrzehnten Übergangsmetall-vermittelte Templatreaktionen. Besonders die Kreuzkupplungs-Reaktionen<sup>[7]</sup> (SUZUKI-MIAYAUURA-<sup>[8]</sup> STILLE-<sup>[9]</sup> KUMADA-<sup>[10]</sup> NEGISHI-<sup>[11]</sup> SONOGASHIRA,<sup>[12]</sup> ULLMANN-Kupplung<sup>[13]</sup>) und die C–C-Verknüpfung nach MCMURRY<sup>[14]</sup> und Olefinmetathese<sup>[15]</sup> sind unentbehrlich für die gezielte Synthese und Funktionalisierung von aromatischen Verbindungen geworden.

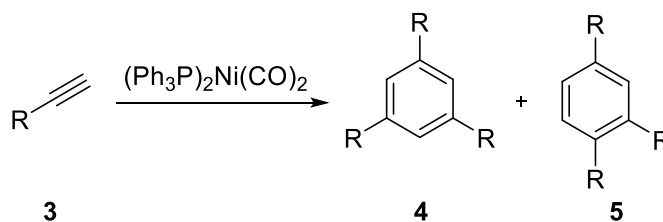
Eine weitere wertvolle Methodik zur Synthese polysubstituierter aromatischer Verbindungen stellen die Benzanellierungs-Reaktionen dar. Dabei wird der Benzolring aus mehreren ungesättigten Funktionalitäten (z.B. Alken oder Alkin) aufgebaut. Das erste Beispiel wurde bereits im Jahre 1866 von BERTHELOT publiziert. Dabei handelt es sich um die thermische [2+2+2]-Cyclotrimerisierung von Acetylen (**1**) (Schema 1).<sup>[16]</sup>



**Schema 1:** Thermische [2+2+2]-Alkin-Cyclotrimerisierung von Acetylen (**1**) zu Benzol (**2**) nach BERTHELOT.

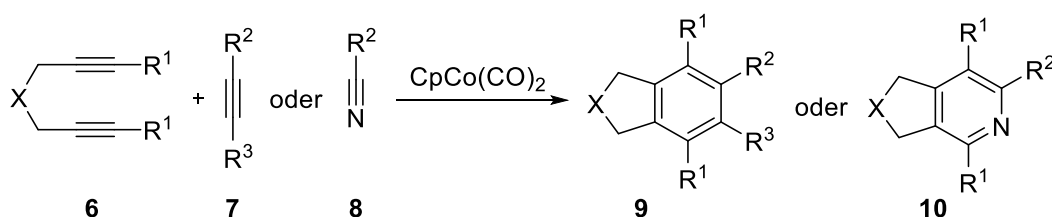
Die erste Übergangsmetall-vermittelte [2+2+2]-Cyclotrimerisierung wurde durch REPPE 1948 entwickelt (Schema 2).<sup>[17]</sup> Zunächst wurden hierfür Nickelkomplexe als Katalysator verwendet. Allerdings konnte durch intensive Forschung in den letzten 60 Jahren gezeigt werden, dass viele Übergangsmetalle (Ti, Zr, V, Nb, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Cu) in der Lage sind die Reaktion effizient zu katalysieren. Am häufigsten werden heutzutage Kobalt- und Rhodium-Komplexe eingesetzt, da sie eine sehr hohe Aktivität besitzen und

schon bei Raumtemperatur in sehr kurzen Reaktionszeiten eine effiziente Katalyse ermöglichen. Für eine detaillierte Zusammenfassung der [2+2+2]-Cyclotrimerisierung soll an dieser Stelle auf einige Übersichtsartikel verwiesen werden.<sup>[18]</sup>



**Schema 2:** Nickel-katalysierte [2+2+2]-Alkin-Cyclotrimerisierung nach REPPE.

Ein noch ungelöstes Problem bei der [2+2+2]-Cyclotrimerisierung stellt die absolute Kontrolle der Chemo- und Regioselektivität, wenn mehrere unterschiedliche Alkine oder disubstituierte interne Alkine umgesetzt werden, dar. Ein Lösungsansatz liegt in der teilweisen oder vollständigen Intramolekularisierung. Ein Beispiel hierfür beschreibt VOLLHARDT für die Umsetzung von  $\alpha,\omega$ -Diinen **6** mit Alkinen **7** oder Nitrilen **8** unter Kobalt-Katalyse (Schema 3).<sup>[19]</sup>

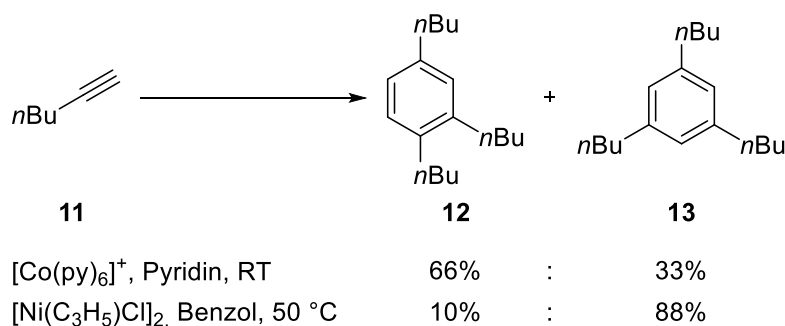


$\text{X} = (\text{CH}_2), (\text{CH}_2)_2, \text{O}, \text{NR}$   
 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alkyl}$   
 $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{TMS},$

**Schema 3:** Intramolekulare [2+2+2]-Cyclotrimerisierung nach VOLLHARDT.

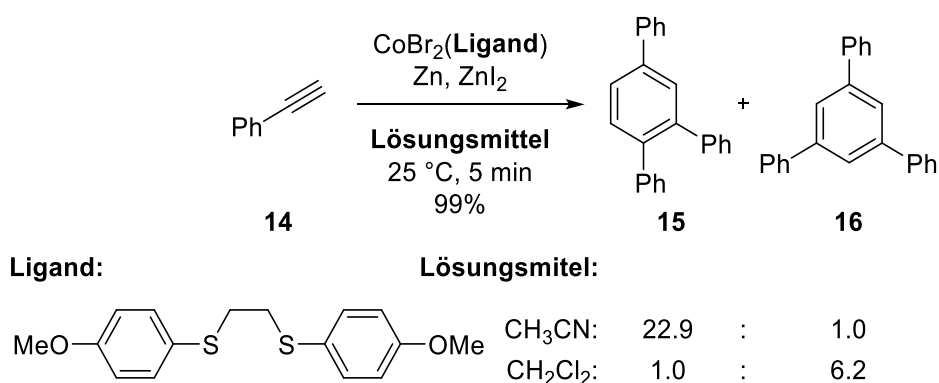
Im Laufe der Jahre wurden zudem verschiedene Übergangsmetall-katalysierte Systeme entwickelt, die eine Regiokontrolle bei intermolekularen [2+2+2]-Cyclotrimerisierungen erlauben. Wird beispielsweise ein Kobalt-Pyridin-Komplex in der Cyclotrimerisierung von 1-Hexin (**11**) eingesetzt, so wird das unsymmetrische Benzolderivat bevorzugt gebildet (**12:13** = 66:33).<sup>[20]</sup> Die Verwendung von  $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$  führt zu einer Umkehr der Regioselektivität von **12:13** = 7:93 (Schema 4).<sup>[18a]</sup>





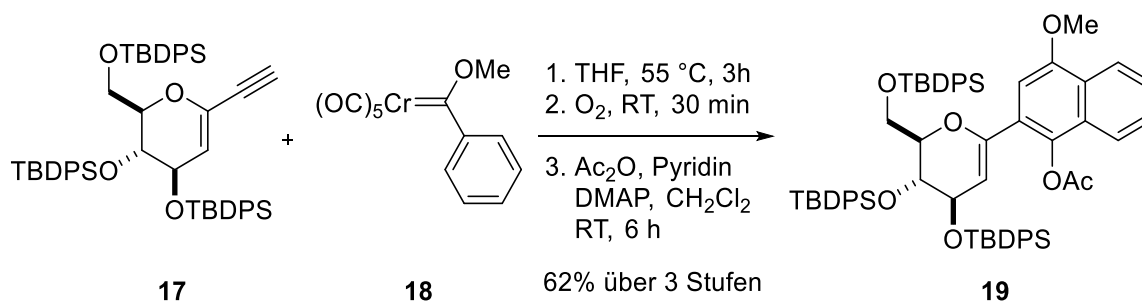
**Schema 4:** Regiodiverse Übergangsmetall-katalysierte [2+2+2]-Cyclotrimerisierung.

Ein besonders effizientes System wurde von HILT *et al.* entwickelt, welches Kobalt-Disulfid- oder Diimin-Komplexe als Präkatalysatoren verwendet (Schema 5).<sup>[21]</sup> Abhängig vom Lösungsmittel wird hierbei aus Phenylacetylen (14) entweder das unsymmetrische oder symmetrische Benzolderivat 15 oder 16 in sehr guten Selektivitäten und exzellenten Ausbeuten erhalten.



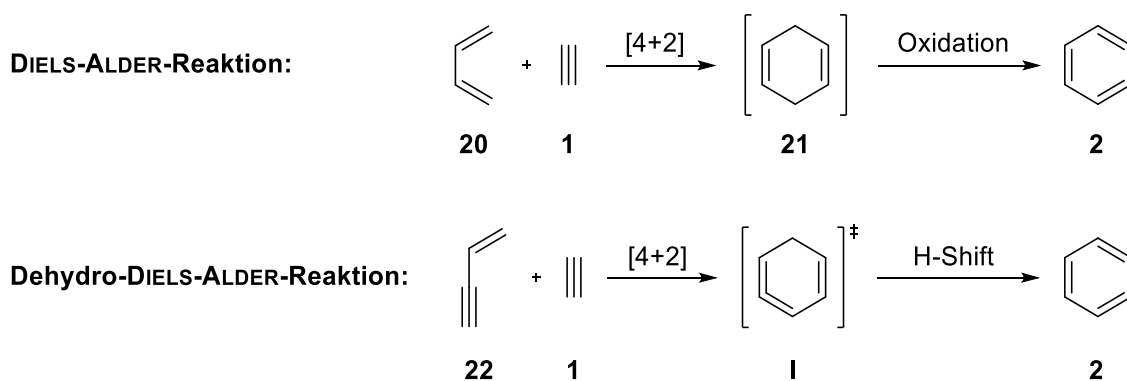
**Schema 5:** Regiodiverse [2+2+2]-Cyclotrimerisierung nach HILT.

Eine weitere etablierte Methode zum Aufbau von aromatischen Gerüsten ist die [3+2+1]-Benzanellierung nach DÖTZ. Hierbei wird ein Aryl-substituierter Chrom-Carben-Komplex 18 (FISCHER-Carben-Typ) mit einem terminalen Alkin 17 unter Erhitzen umgesetzt und anschließend oxidiert. Als Produkt werden Hydrochinon-Derivate 19 erhalten, die in vielen Naturstoffen, z. B. C-Arylglycosiden, enthalten sind (Schema 6).<sup>[22]</sup>



**Schema 6:** Synthese von C-Arylglycosid-Bausteinen 19 durch formale [3+2+1]-Cycloaddition nach DÖTZ.

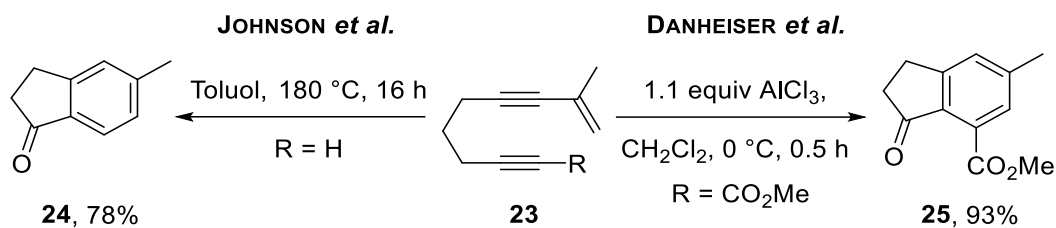
Eine der am meisten verwendeten Methoden zum Aufbau von Benzolderivaten sind die [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von 1,3-Dienen **20** mit Alkinen **1**, auch DIELS-ALDER-Reaktion genannt, sowie die [4+2]-Cycloaddition von konjugierten 1,3-Eninen **22** mit Alkinen **1** (Dehydro-DIELS-ALDER-Reaktion, Schema 7). Da im Vergleich zu der [2+2+2]-Cyclotrimerisierung von Alkinen nur zwei Bindungen geknüpft werden, ist eine bessere Kontrolle der Chemo- und Regioselektivität möglich. Die DIELS-ALDER-Reaktion zwischen dem Buta-1,3-dien (**20**) und Acetylen (**1**) liefert zunächst ein Cyclohexa-1,4-dien (**21**). Die Reaktion kann sowohl unter thermischen oder photochemischen Reaktionsbedingungen<sup>[23]</sup> als auch unter Übergangsmetallkatalyse (Ti, Fe, Ni, Co, Rh) durchgeführt werden.<sup>[18e,24]</sup> Im Anschluss wird das Cyclohexa-1,4-dien (**21**) durch eine Oxidation zu Benzol (**2**) in einem separaten Reaktionsschritt überführt.



**Schema 7:** Formale DIELS-ALDER- und Dehydro-DIELS-ALDER Reaktion.

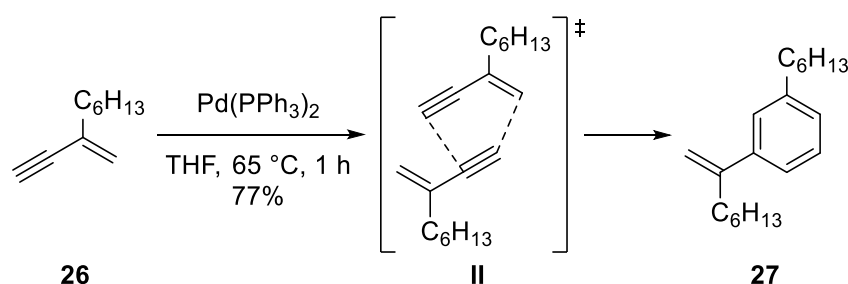
Bei der Dehydro-DIELS-ALDER-Reaktion zwischen einem Enin **22** und Acetylen (**1**) wird Benzol (**2**) hingegen direkt gebildet.<sup>[25]</sup> Als Zwischenstufe nach der [4+2]-Cycloaddition wird ein hochgespanntes isoaromatisches cyclisches Allen **I** postuliert, welches durch einen Wasserstoffatom-Shift zu dem Benzolderivat umlagert.<sup>[26]</sup> Auch ein biradikalisches Intermediat, ähnlich der BERGMAN-Cyclisierung, wird als mögliche Zwischenstufe diskutiert.<sup>[27]</sup>

Die [4+2]-Cycloaddition zwischen konjugierten 1,3-Eninen und Alkinen ist auf intramolekulare Reaktionen beschränkt. JOHNSON *et al.* beschreiben die intramolekulare Dehydro-DIELS-ALDER Reaktion von nicht-aktivierten 1,3,8-Endiin **23** (R = H) zum Benzolderivat **24** unter thermischen Bedingungen (Schema 8).<sup>[26]</sup> Zeitgleich konnten DANHEISER *et al.* zeigen, dass Akzeptor-substituierte 1,3,8-Endiin **23** (R = CO<sub>2</sub>Me) unter Verwendung von stöchiometrischen bzw. katalytischen Mengen an BRØNSTEDT oder LEWIS-Säuren zu Benzolderivat **25** umgesetzt werden kann.<sup>[28]</sup>



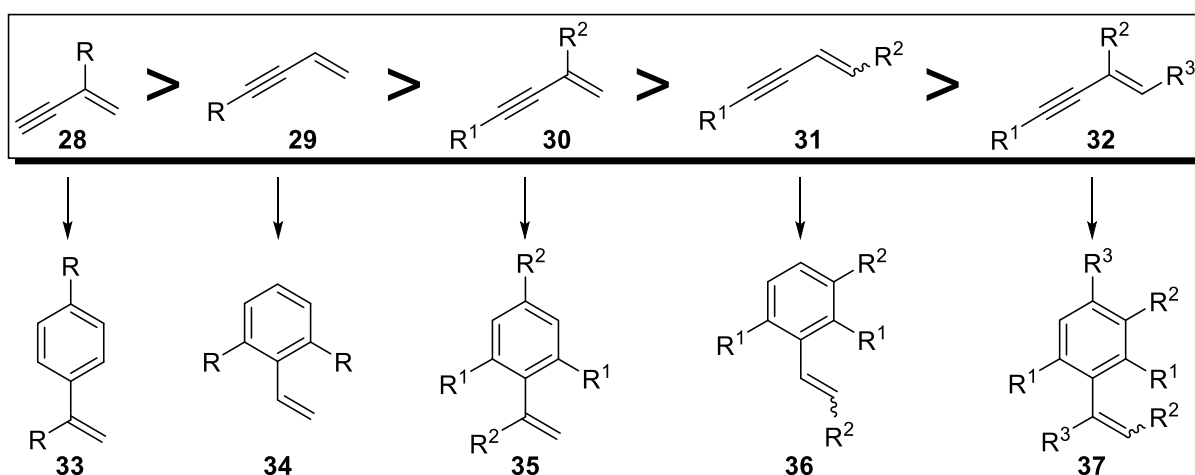
**Schema 8:** Thermische und LEWIS-Säure-aktivierte Dehydro-Diels-Alder Reaktion nach JOHNSON *et al.* und DANHEISER *et al.*

Die erste intermolekulare [4+2]-Benzanellierung wurde 1996 von YAMAMOTO und GEVORGYAN beschrieben. Hierbei werden zwei konjugierte 1,3-Enine **26** unter Palladium-Katalyse dimerisiert (Schema 9).<sup>[29]</sup>



**Schema 9:** Intermolekulare [4+2]-Homobenzyanellierung nach YAMAMOTO und GEVORGYAN.

Das Substitutionsmuster des 1,3-Enins **28-32** ist variabel und ermöglicht die effiziente Synthese von di-,<sup>[30]</sup> tri-,<sup>[31]</sup> tetra- und pentasubstituierten Styrol-Derivaten **33-37**,<sup>[32]</sup> wobei abhängig von der Position der Substituenten eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wird (Schema 10).<sup>[33]</sup>

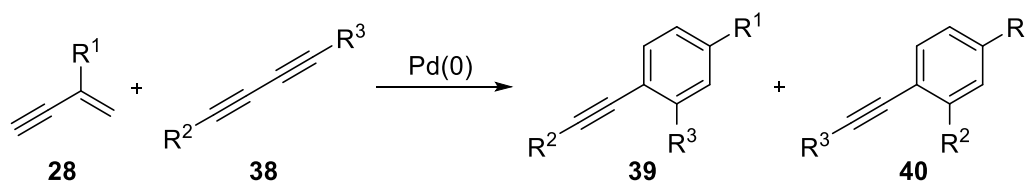


**Schema 10:** Reaktivität und Substitutionsmuster in der intermolekularen Palladium-katalysierten [4+2]-Homobenzyanellierung nach YAMAMOTO und GEVORGYAN.

Neben der Homodimerisierung können außerdem konjugierte 1,3-Enine **28-32** mit konjugierten Buta-1,3-diinen **38** in einer gekreuzten [4+2]-Benzanellierung umgesetzt werden.<sup>[34]</sup> Als Produkte werden unsymmetrische Phenylacetylen-Derivate **39** und **40** erhalten (Tabelle 1). Die [4+2]-Homodimerisierung zwischen zwei 1,3-Eninen tritt in den Hintergrund, wodurch es möglich ist, beide Reagenzien in äquimolaren Mengen einzusetzen. Gleichzeitig konnten YAMAMOTO und GEVORGAN zeigen, dass bei Verwendung von Alkinen anstelle von Buta-1,3-diinen kein Kreuzprodukt gebildet wird.

Die gekreuzte [4+2]-Benzanellierung bietet zudem die Möglichkeit unsymmetrische Buta-1,3-diine **38** einzusetzen. Abhängig vom Substituenten werden dabei unterschiedliche Regioselektivitäten beobachtet.<sup>[35]</sup> Die regiospezifische Differenzierung von Alkyl- und Aryl-substituierten Buta-1,3-diinen ist hierbei nicht gegeben (Tabelle 1, Einträge 1 und 2). Werden Silylgruppen oder sterisch anspruchsvolle Gruppen als Substituent verwendet, so werden exzellente Regioselektivitäten erhalten (Tabelle 1, Einträge 3 und 4).

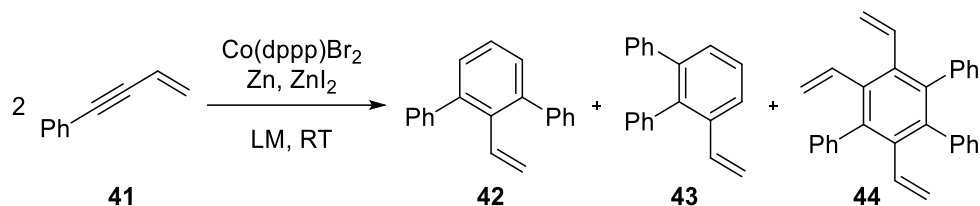
**Tabelle 1:** Palladium-katalysierte gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von Eninen **28** und Buta-1,3-diinen **39**.



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausbeute <b>39</b>	Ausbeute <b>40</b>
1	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	50	28
2	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Ph	46	54
3	CH <sub>3</sub>	Ph	TMS	78	0
4	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	HOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	54	Spuren

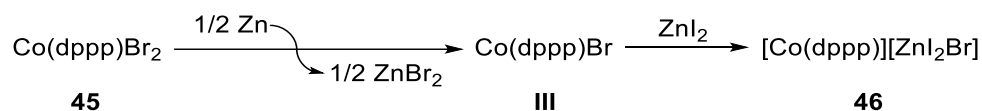
Vor kurzem wurde im Arbeitskreis HILT die Kobalt-katalysierte regiodiverse [4+2]-Homo-benzanellierung von konjugierten C4-substituierten 1,3-Eninen entwickelt.<sup>[36]</sup> Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen werden, im Gegensatz zur Palladium-katalysierten [4+2]-Benzanellierung, nicht nur symmetrische Styrolderivate, sondern auch unsymmetrische Styrolderivate erhalten. Die Regioselektivität ist hierbei abhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Die Kobalt-katalysierte [4+2]-Benzanellierung von But-3-en-1-ynylbenzol (**41**) in Dichlormethan liefert beispielsweise ein Gemisch aus den symmetrischen und unsymmetrischen Styrolderivaten **42** und **43** in einer Regioselektivität von **42:43** = 78:22.

Der Wechsel des Lösungsmittels zu THF führt zu einer Umkehr der Regioselektivität von **42:43** = 7:93 (Schema 11). Als Hintergrundreaktion wird zudem die [2+2+2]-Cyclotrimerisierung des Enins **29a** zu dem Polyphenylderivat **44** beschrieben.



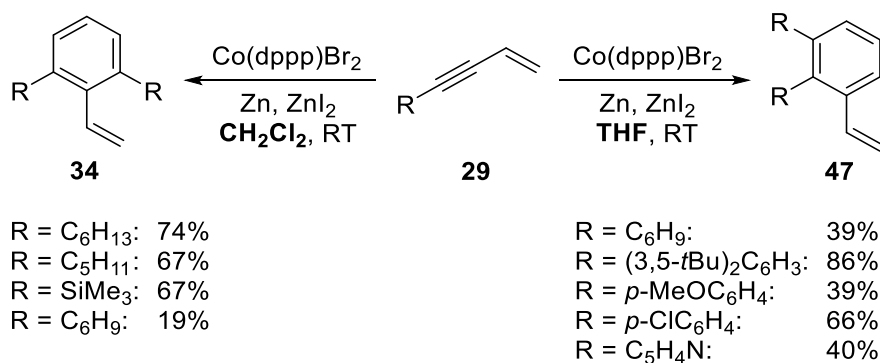
**Schema 11:** Kobalt-katalysiert [4+2]-Homobenzanellierung von But-3-en-1-ynylbenzol (**41**).

Als Katalysator dient eine niedervalente Kobalt(I)-Spezies **46**, die durch Reduktion mit Zinkpulver aus dem Kobalt(II)-Komplex  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  **45** und der LEWIS-Säure Zinkiodid gebildet wird (Schema 12).



**Schema 12:** Bildung der aktiven Spezies des HILT-Katalysators **46**.

Die Synthese der symmetrischen Styrolerivate **34** liefert gute Ergebnisse für Alkyl-substituierte Enine **29**, jedoch führen Substituenten mit größerem sterischen Anspruch, wie beispielsweise TMS- oder Cyclohexen-Substituenten, zu einer Verringerung der Ausbeute. Die unsymmetrischen Styrolerivate **47** sind in guten Ausbeuten für elektronarme und -reiche Benzol-substituierte Enine zu erhalten (Schema 13).<sup>[37]</sup>



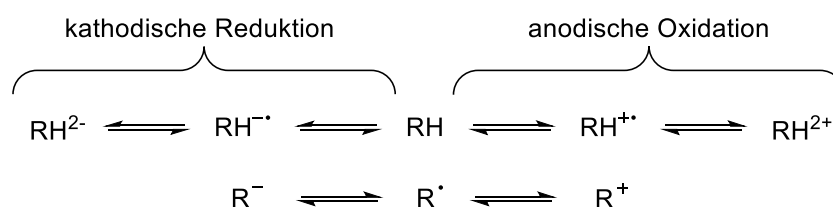
**Schema 13:** Regiodiverse Kobalt-katalysierte [4+2]-Benzanellierung von C4-substituierten Eninen.

## 1.2. Elektrochemische Reaktionen

Neben dem bisherigen Thema zur Übergangsmetall-katalysierten Aromaten-Chemie wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere elektrochemische Methoden für die oxidative Kupplung von Polyaromaten und der elektrochemisch vermittelten Haloveretherung entwickelt. Deswegen sollen in diesem Kapitel die grundlegenden Konzepte der organischen Elektrosynthese, näher erläutert werden.

Oxidationen und Reduktionen stellen in vielen organischen Synthesen einen Schlüsselschritt dar. Formal handelt es sich dabei um Elektronentransferreaktionen. Im Laufe des letzten Jahrhunderts wurde eine große Vielfalt an Reagenzien entwickelt, die eine selektive Oxidation oder Reduktion von funktionellen Gruppen in organischen Molekülen ermöglichen.<sup>[38]</sup> In der Regel sind diese Reagenzien nicht Teil des Produktes. Dies ist besonders ineffizient in Hinblick auf die Atomökonomie der Reaktion, wodurch die Entsorgung, der in vielen Fällen sauren oder basischen, toxischen und metallhaltigen Verbindungen, aus ökologischer Sicht problematisch ist. Da Elektronen nicht direkt an ein Reagenz gebunden sind, bietet die Elektrochemie eine interessante Alternative zu solchen Reagenzien.<sup>[39]</sup> Besonders bei dieser Methode ist, dass das Redoxpotential variabel eingestellt werden kann, wodurch eine Überoxidation anderer funktioneller Gruppen im Molekül vermieden werden kann.

Im Gegensatz zu den herkömmlichen Oxidations- oder Reduktionsmitteln handelt es sich bei der Elektrolyse um einen heterogenen Elektronentransfer zwischen der Elektrode und dem Substrat. An der Anode findet der Elektronentransfer vom Substrat auf die Elektrode statt (anodische Oxidation), während an der Kathode Elektronen von der Elektrode auf das Substrat übertragen werden (kathodische Reduktion, Schema 14).<sup>[40]</sup>



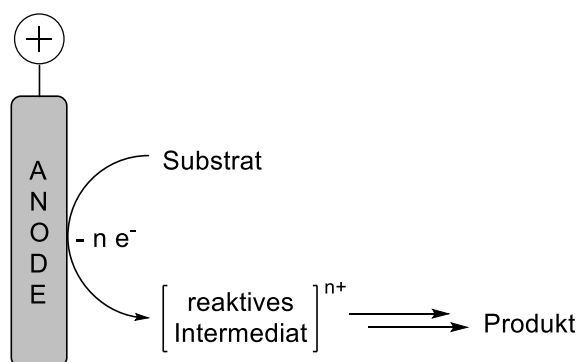
**Schema 14:** Elementarreaktionen bei elektroorganischen Reaktionen.

Elektrochemische Reaktionen eignen sich besonders gut für die Redoxumpolung. So ist es möglich eine neutrale Verbindung reversibel zum einen anodisch zum Radikalkation bzw. Dikation zu oxidieren, zum anderen kathodisch zum entsprechendem Radikalanion oder

Dianion zu reduzieren. Auch ein Wechsel zwischen einem anionischen-, radikalischen- oder kationischen Redoxzustand ist möglich. An die elektrochemische Redoxreaktion ist in den meisten Fällen eine homogene chemische Folgereaktion zum neutralen Produkt gekoppelt.<sup>[41]</sup>

Im Vergleich zu den klassischen organischen Synthesen sind die Anforderungen an den Reaktionsaufbau einer elektroorganischen Synthese wesentlich anspruchsvoller, da zum einen die heterogene elektrochemische Reaktion und zum anderen die homogene Folgereaktion in Lösung optimiert werden muss. Um eine Elektrolyse erfolgreich durchführen zu können, werden im einfachsten Fall einer galvanostatischen Elektrolyse (konstanter Stromstärke, variable Spannung) ein Potentiostat, eine Elektrolysezelle, geeignetes Elektrodenmaterial, ein Lösungsmittel mit guter Leitfähigkeit und ein Leitsalz zur weiteren Steigerung der Leitfähigkeit benötigt. Im Fall einer potentiostatischen Elektrolyse (konstante Spannung, variable Stromstärke) muss zusätzlich eine Referenzelektrode für die Bestimmung der Zellspannung zusätzlich verwendet werden. Für eine detaillierte Zusammenfassung aller relevanten Materialien für eine Elektrolyse soll an dieser Stelle auf das Buchkapitel: *“Preparative Electrolysis on the Laboratory Scale“* (Organic Elektrochemistry, 5<sup>th</sup> Ed.) verwiesen werden.<sup>[42]</sup>

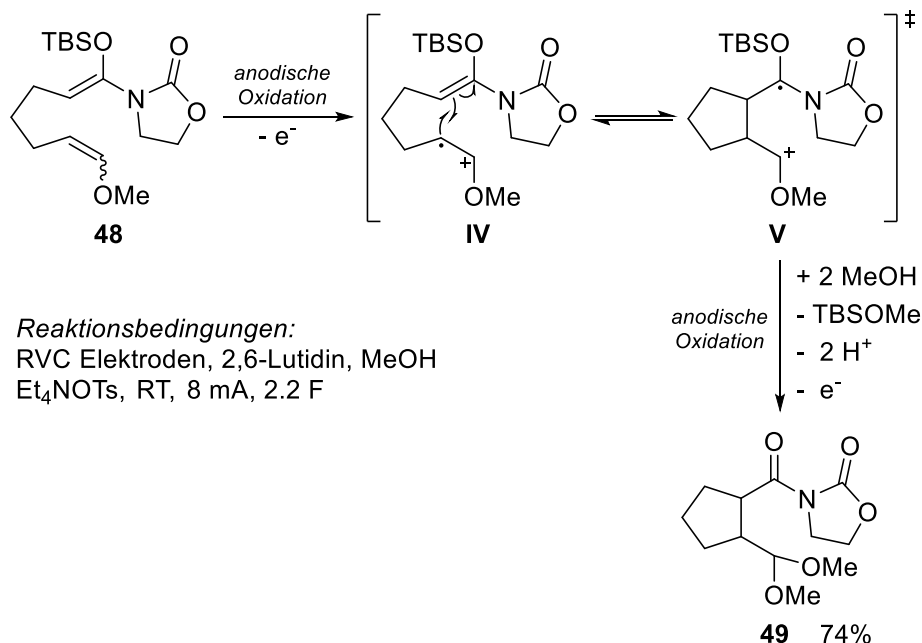
Elektrochemische Reaktionen werden in zwei Kategorien eingeteilt: die direkte Elektrolyse und die indirekte Elektrolyse. Bei der direkten Elektrolyse werden die Substrate an der Elektrodenoberfläche oxidiert bzw. reduziert und in einer Folgereaktion zum Produkt umgesetzt (Schema 15). Die Reaktivität und Selektivität der Reaktion ist bei dieser Art der Elektrolyse direkt von den elektrochemischen Eigenschaften (Redoxpotential, Massetransport, Überspannung) des Substrates abhängig.<sup>[43]</sup>



**Schema 15:** Anodische Oxidation eines Substrates mittels direkter Elektrolyse.

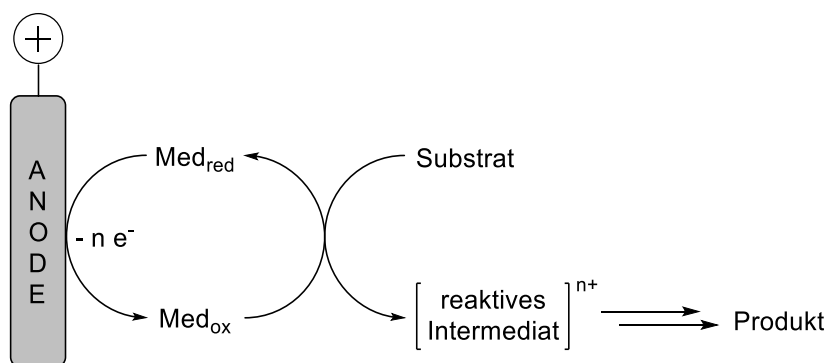
Ein Beispiel für eine direkte Elektrolyse ist in Schema 16 gezeigt. MOELLER und Mitarbeiter beschreiben die intramolekulare anodische Oxidation von Substraten mit Enolether- und Keten-*N,O*-Acetal-funktionalisierten Gruppen (Schema 16).<sup>[44]</sup> Die Enolether-Funktionalität

von **48** besitzt das niedrigste Oxidationspotential und wird somit zu dem entsprechenden Radikalkation **IV** oxidiert. Dieses geht eine intramolekulare Kupplung mit dem zweiten Olefin ein. Im Anschluss findet eine zweite Oxidation, unter Abspaltung der TBS-Gruppe und Abfangen der verbleibenden kationischen Ladung durch Methanol statt.



**Schema 16:** Intramolekulare Olefin-Olefin-Kupplung durch direkte anodische Oxidation.

Die indirekte Elektrolyse ist ein Hybrid aus konventioneller, homogener chemischer- und heterogener elektrochemischer Reaktion. Hierbei wird der direkte Elektronentransfer zwischen dem Substrat und der Elektrode durch eine homogene Redoxreaktion in Lösung zwischen einem Oxidations- oder Reduktionsmittels und dem Substrat ersetzt. In einem getrennten Reaktionsschritt wird das verbrauchte Redoxreagenz, auch Mediator genannt, durch einen Elektronentransfer mit der Elektrode regeneriert.<sup>[43,45]</sup> Es wird zwischen zwei Methoden unterschieden: dem „*ex-cell*“-Prozess, bei dem Mediator stöchiometrisch eingesetzt und in einer separaten Reaktion regeneriert wird und dem „*in-cell*“-Prozess bei dem der Mediator in katalytischen Mengen mit dem Substrat elektrolysiert wird (Schema 17).

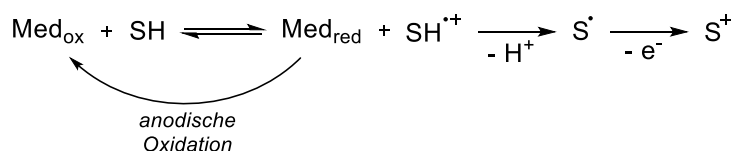


**Schema 17:** Schematische Darstellung einer Oxidation unter Verwendung eines Redoxmediators.



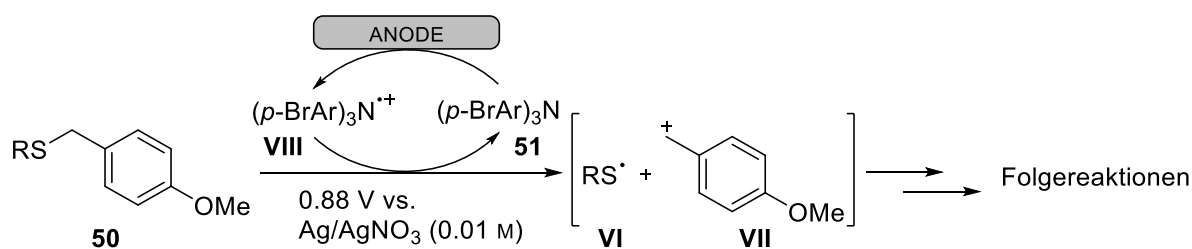
Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass einzig der Mediator mit der Elektrode reagieren kann, während das Substrat und Produkt gegenüber einer direkten Elektrodenreaktion benachteiligt sind und somit keine Überoxidation stattfinden kann. Alternativ kann auch ein zweiphasiges Lösungsmittelsystem verwendet werden. Dies hat den Vorteil, dass nur der Mediator in der einen Phase mit den Elektroden in Kontakt kommt, während das Substrat in der zweiten Phase von den Elektroden getrennt ist und keine Nebenreaktionen zwischen dem Substrat und der Elektrode stattfinden können. Zudem muss der Mediator ein reversibles Redoxverhalten aufweisen.

Für den Elektronentransfer in elektrochemisch mediierten Reaktionen sind zwei Mechanismen bekannt: der sogenannte „outer-sphere“-Mechanismus und der „inner-sphere“-Mechanismus.<sup>[45a,45b,46]</sup> Im Fall der indirekten anodischen Oxidation findet bei dem *outer-sphere*-Mechanismus ein direkter Elektronentransfer zwischen dem Mediator ( $\text{Med}_{\text{ox}}$ ) und dem Substrat (SH) statt (Schema 18).



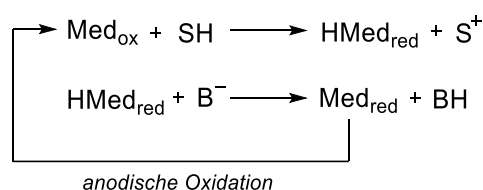
**Schema 18:** „Outer-sphere“-Mechanismus für eine indirekte anodische Oxidation.

Dabei liegen die oxidierte Form des Substrates ( $\text{SH}^{+\bullet}$ ) und die reduzierte Form des Mediators ( $\text{Med}_{\text{red}}$ ) in einem Gleichgewicht mit ihren Ausgangsverbindungen. Ist das Oxidationspotential des Mediators ( $\text{Med}_{\text{ox}}$ ) geringer als die des Substrates (SH), so liegt das Gleichgewicht der Reaktion auf der Eduktseite. Wenn hingegen an die Oxidation des Substrates eine schnelle, irreversible und thermodynamisch bevorzugte Folgereaktion, wie beispielsweise eine Deprotonierung oder eine weitere Redoxreaktion, gekoppelt ist, wird das Gleichgewicht auf die Seite des Produktes ( $\text{S}^{\bullet}/\text{S}^+$ ) gegen den Potentialgradienten verschoben. Die Potentialdifferenz kann bis zu 500 mV betragen. Ein klassisches Beispiel hierfür ist die oxidative Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung von Benzylthioethern **50** mit Tris(*p*-bromphenyl)amin **51** als Mediator nach STECKHAN (Schema 19).<sup>[47]</sup>



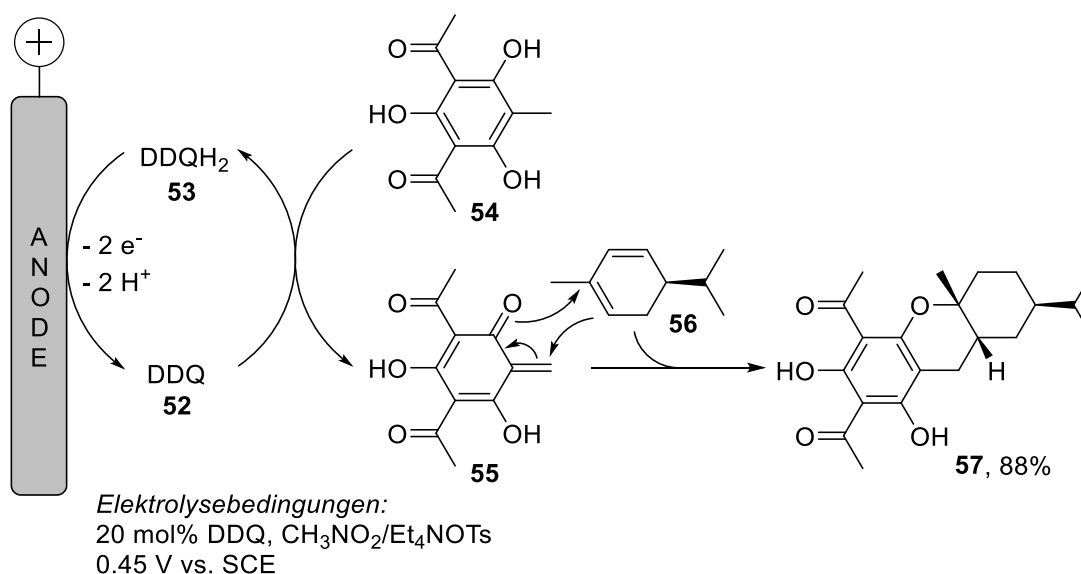
**Schema 19:** Elektrochemisch Triarylamin-Radikalkation **VIII** mediierte Thioetherspaltung nach STECKHAN.

Bei dem „*inner-sphere*“-Mechanismus ist die Redoxreaktion mit einer chemischen Reaktion, wie beispielsweise einem Protonen- oder Hydridtransfer, verknüpft (Schema 20). Dies gilt auch für die Regeneration des Mediators ( $\text{HMed}_{\text{red}}$ ). Hierfür muss zunächst ein Proton, z. B. an eine Base abgegeben werden, damit der reduzierte Mediator ( $\text{Med}_{\text{red}}$ ) oxidiert werden kann. In der Regel sind Reaktionen mit „*inner-sphere*“-Mechanismus selektiver als jene mit „*outer-sphere*“-Mechanismus, da neben der Redoxreaktion die chemische Reaktivität zwischen dem Mediator und dem Substrat die Selektivität maßgeblich beeinflusst. Dieser Einfluss zeigt sich auch darin, dass Potentialdifferenzen zwischen Mediator und Substrat von  $\geq 1$  V realisiert werden können.



**Schema 20:** „*Inner-sphere*“-Mechanismen für elektrochemisch mediierte Reaktionen.

Ein Beispiel für einen „*inner-sphere*“-Mechanismus ist die indirekte DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53** mediierte anodische Oxidation des Triols **54** zum Chinomethan-Derivat **55**. Neben der Zwei-Elektronen Oxidation des Substrates werden zusätzlich zwei Protonen auf den Mediator übertragen. Da die Elektrolyse bei einem konstanten Potential von 0.45 V vs. SCE stattfindet, kann DDQH<sub>2</sub> selektiv an der Elektrode zu DDQ oxidiert werden, ohne eine Überoxidation der Substrate und des besonders labilen Chinomethan-Derivats **55** zu riskieren. In einem chemischen Folgeschritt wird **55** in einer DIELS-ALDER-Reaktion mit  $\alpha$ -Phellandren (**56**) zu dem tricyclischen Produkt **57** (Schema 21).<sup>[48]</sup>



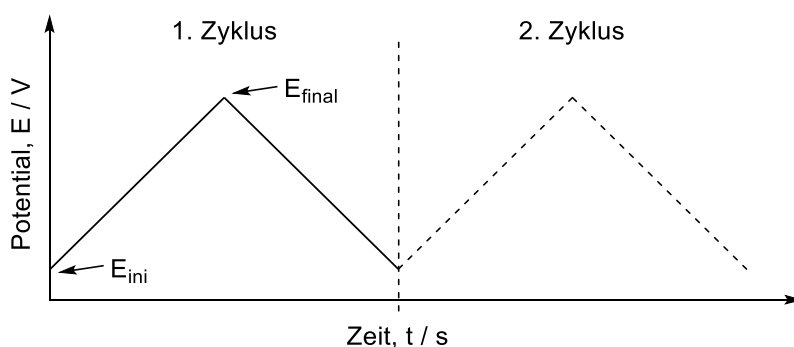
**Schema 21:** DDQ-mediierte anodische indirekte Oxidation von **54**.

## 1.2.1. Methoden zur Analyse von elektrochemischen Prozessen

### 1.2.1.1. Grundlagen der Cyclovoltammetrie

Um ein besseres Verständnis von den elektrochemischen Prozessen in direkten und indirekten Elektrolysen zu bekommen, wurden in den letzten 60 Jahren zahlreiche voltammetrische Messmethoden der elektroanalytischen Chemie entwickelt. Eine besondere Rolle für die Analyse von Redoxprozessen hat die Cyclovoltammetrie (CV) eingenommen. Aus der Form, der Anzahl und der Lage der Peaks lassen sich Hinweise zur Anzahl der ausgetauschten Elektronen, zur Reversibilität der einzelnen Redoxübergänge und zur Kinetik der Elektrodenreaktion ermitteln.<sup>[49]</sup>

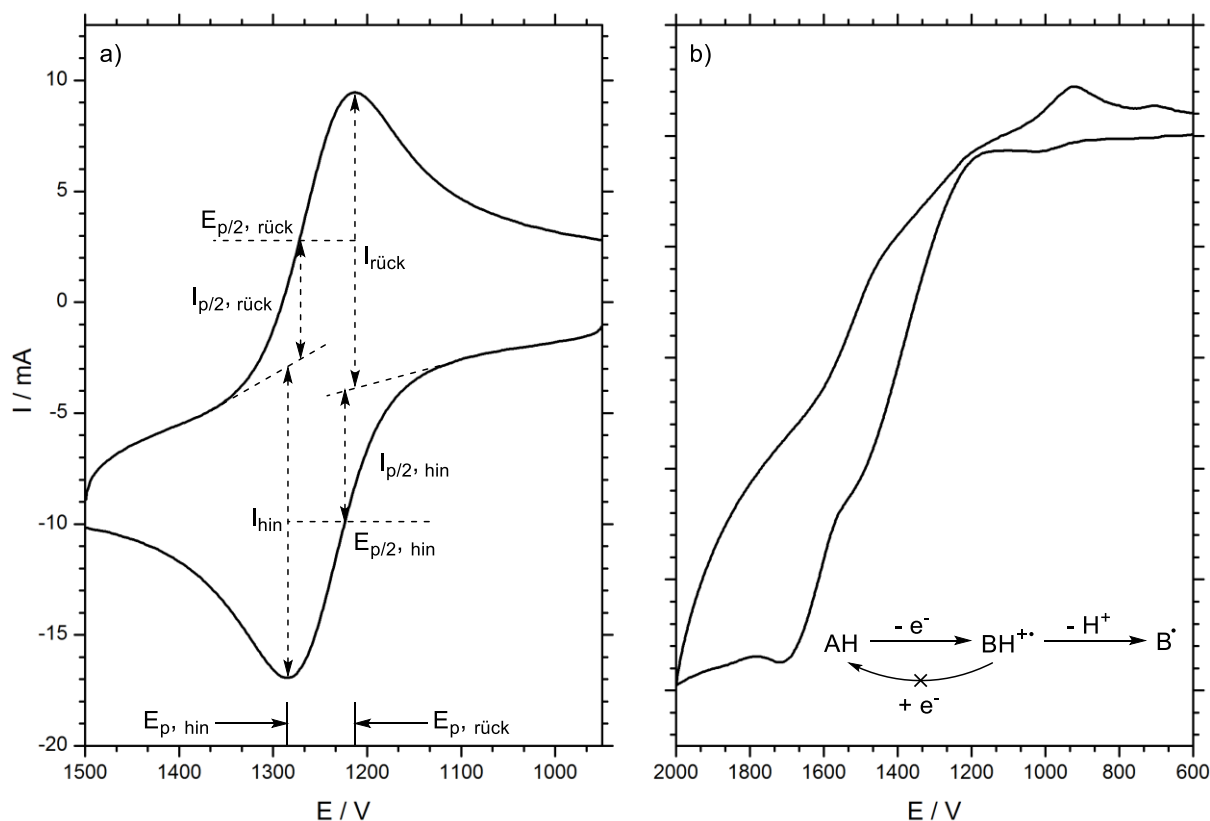
In der Cyclovoltammetrie wird eine Drei-Elektrodenanordnung verwendet, d.h. es wird zum einen der Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen und zum anderen wird das Potential zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode, die nahezu stromlos bleibt, bestimmt. Die Messungen werden in einer ruhenden Lösung durchgeführt, damit der Massetransport zu und ausgehend von der Elektrode ausschließlich diffusionskontrolliert abläuft. Bei Messung wird von einem Potentiostaten eine sich zeitlich linear ändernde Spannung angelegt, die monoton entweder nach mehr positiven oder negativen Werten verändert wird. In der Regel wird bei der Cyclovoltammetrie eine Dreiecksspannung verwendet. Dies bedeutet, dass das Potential von einer Ausgangsspannung ( $E_{\text{ini}}$ ) zu einer Endspannung ( $E_{\text{final}}$ ) und zurück zur Ausgangsspannung mit einer bestimmten Potentialvorschubgeschwindigkeit ( $v = dE/dt$ ) verändert wird (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Potential-Zeit-Diagramm der Dreiecksspannung in cyclovoltammetrischen Messungen.

Wird bei der Messung das Potential für eine Oxidation oder Reduktion der untersuchten Substrate erreicht, kommt es zu einem heterogenen Ladungstransfer an der Phasengrenze zwischen der Arbeitselektrode und dem Substrat, der so genannten Durchtrittsreaktion, bei der zusätzlich zum permanent fließenden kapazitiven Strom ( $I_C$ ) ein faradayscher Strom ( $I_F$ )

fließt, wodurch ein Anstieg des Stromflusses gemessen werden kann. Während der Durchtrittsreaktion verändert sich die Konzentration der verschiedenen elektroaktiven Spezies in der Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche. Dies hat zur Folge, dass weitere Moleküle zu der Elektrode und von der Elektrode weg diffundieren. Hierdurch kommt es zunehmend zu einer Verbreiterung der Doppelschicht, wodurch der zunächst exponentiell ansteigende Stromfluss gehemmt wird und nach Überschreiten des Standardpotentials rückläufig ist. Hieraus resultiert die typische Form eines Cyclovoltammogramms für einen Ein-Elektronenübergang. In Abbildung 2 sind beispielhaft zwei Cyclovoltammogramme a) für einen reversiblen und b) für einen irreversiblen Redoxprozess abgebildet.



**Abbildung 2:** Cyclovoltammogramme für a) einen reversiblen, b) einen irreversiblen Redoxprozess.

Die wichtigsten Parameter, die man einem Cyclovoltammogramm entnehmen kann sind die Peakpotentiale ( $E_p$ ) und die Peakströme ( $I_p$ ). Im Fall der Peakströme muss zunächst der kapazitive Strom subtrahiert werden. Dies wird in der Regel durch Extrapolation der Grundlinie gemacht. Aus den erhaltenen Daten des Cyclovoltammogramms können einige Aussagen entnommen werden, die im Folgenden näher erklärt werden:<sup>[50]</sup>

- Entspricht die Differenz des Betrages der Peakpotentiale  $\Delta E = |E_{p, \text{hin}} - E_{p, \text{rück}}|$  einer Potentialdifferenz von  $59 \text{ mV}/n$ , wobei  $n$  die Anzahl der übertragenen Elektronen ist, so handelt es sich um ein reversibles Redoxsystem, d. h. die oxidierte und reduzierte Spezies

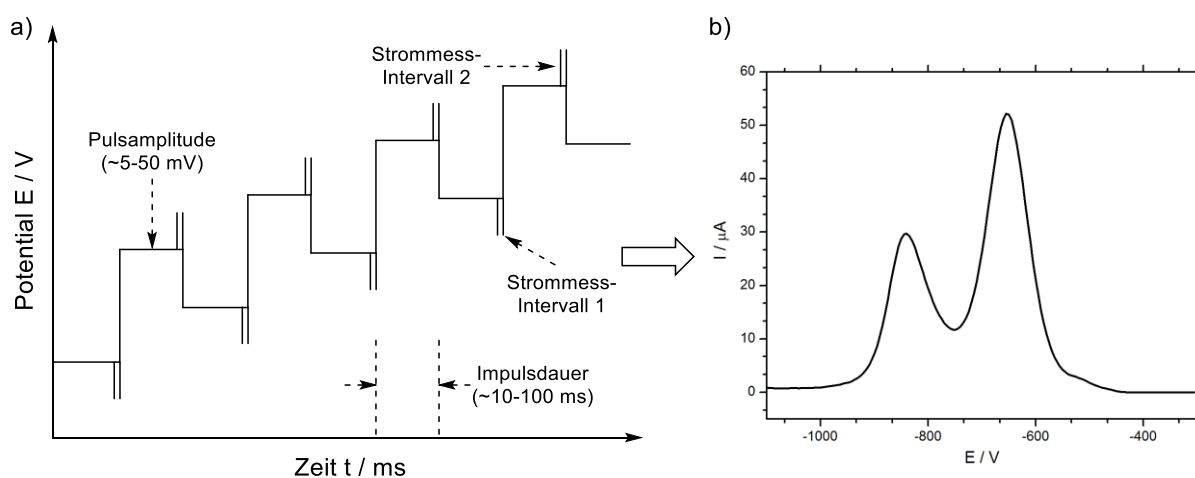
gehen einen schnellen Elektronentransfer mit der Elektrode ein. Ist der Ladungsaustausch gehemmt, so kann beobachtet werden, dass die Potentialdifferenz mit steigender Vorschubgeschwindigkeit zunimmt. Bei adsorbierten Spezies auf der Elektrode, bei denen Diffusionsphänomene keine Rolle mehr spielen, beträgt die Differenz  $\Delta E$  null. Weicht die Potentialdifferenz  $\Delta E$  stark von  $59 \text{ mV}/n$  ab oder ist kein Peak für die Rückreaktion aus dem Cyclovoltammogramm zu entnehmen, wird von einem irreversiblen Redoxprozess gesprochen. Dieser Fall tritt ein, wenn eine schnelle chemische Folgereaktion die Rückreaktion unmöglich macht (Abbildung 2, b).

- Ebenfalls wird bei einem gehemmten Ladungsaustausch die Verschiebung der Peakpotentiale für die Hinreaktion ( $E_{p, \text{ hin}}$ ) in Potentialanstiegsrichtung mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit  $v$  beobachtet.
- Das Halbstufenpotential der elektroaktiven Spezies kann aus dem Mittelwert der bestimmten Peakpotentiale ermittelt werden. Bei reversiblen Redoxprozessen mit einem ungehemmten Ladungsaustausch entspricht das Halbstufenpotential annähernd dem thermodynamischen Redoxpotential:  $E^0 \approx E_{1/2} = (E_{p, \text{ hin}} - E_{p, \text{ rück}})/2$ .
- Im Fall einer diffusionskontrollierten Durchtrittsreaktion nimmt der Peakstrom linear mit der Wurzel aus der Vorschubgeschwindigkeit zu ( $I_{p, \text{ hin}} / v^{1/2}$ ). Bei adsorbierten Spezies auf der Elektrode hingegen nimmt der Peakstrom linear mit der Vorschubgeschwindigkeit zu: ( $E_{p, \text{ hin}} / v$ ).
- Ein weiteres Kriterium bei reversiblen Systemen ist das Verhältnis aus den Peakströmen der Hin- und Rückreaktion ( $E_{p, \text{ hin}} / E_{p, \text{ rück}}$ ). Ist das Verhältnis aus  $I_{p, \text{ hin}} / I_{p, \text{ rück}} = 1$  handelt es sich um ein vollständig reversibles System, bei dem keinerlei Folgereaktionen oder vor- oder nachgelagerte chemische Gleichgewichte existieren. Das Verhältnis aus  $I_{p, \text{ hin}} / I_{p, \text{ rück}}$  ist zudem wichtig, wenn indirekte Elektrolysen durchgeführt werden. Da der Mediator in einer chemischen Folgereaktion mit dem Substrat in seine Ausgangsverbindung überführt wird, nimmt der Peakstroms der Rückreaktion  $I_{p, \text{ rück}}$  ab. Ist die Folgereaktion im Vergleich zur Potentialvorschubgeschwindigkeit schnell, so wird zudem eine Zunahme des Peakstroms für die Hinreaktion  $I_{p, \text{ hin}}$  detektiert und es werden Werte größer als 1 erhalten.

### 1.2.1.2. Grundlagen der differentiellen Puls-Voltammetry

Die differentielle Puls-Voltammetry (DPV) ist eine der leistungsfähigsten direkten voltammetrischen Methoden. Im Gegensatz zur Cyclovoltammetry werden anstelle eines linearen Potential-Zeit-Verlaufes kleine Recheckspannungspulse mit gleicher Pulsamplitude

auf eine linear-treppenförmig ansteigende Spannungsrampe gegeben (Abbildung 3).<sup>[49b-d]</sup> Wird in dem Bereich der Pulsamplitude eine redoxaktive Substanz umgesetzt, wird die Zunahme des Verhältnisses vom faradayschen Strom ( $I_F$ ) zum kapazitiven Strom ( $I_C$ ) gemessen und liefert das gewünschte Signal. Der kapazitive Strom ( $I_C$ ) wird dabei durch Auf- und Entladung der elektrochemischen Doppelschicht auf der Arbeitselektrode gebildet und gilt als störender Faktor der Messung, während der faradaysche Strom ( $I_F$ ) aus der Durchtrittsreaktion resultiert. Die Überlagerung der Redoxreaktion mit dem Rechteckspannungspuls führt zu einem sprunghaften Anstieg der Potentialdifferenz und resultiert somit in einer Erhöhung von  $I_C$  und  $I_F$ .

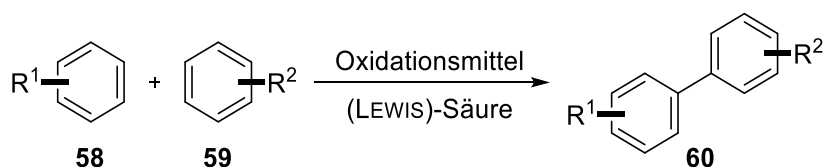


**Abbildung 3:** a) Potential-Zeit-Diagramm des Potentialanstiegs mit Rechteckspannungspulsen; b) Potential-Strom-Diagramm einer differentiellen puls-voltammetrischen Messung mit zwei Redoxübergängen

Eine Unterdrückung des kapazitiven Stroms ( $I_C$ ) gegenüber dem faradayschen Strom ( $I_F$ ) basiert auf der Tatsache, dass der kapazitive Strom zeitlich mit  $i \sim e^{-t/R \cdot C}$  ( $R$  = Widerstand des Messkreises;  $C$  = aufzuladende Kapazität der Doppelschicht) abnimmt, während der faradaysche Strom ( $I_F$ ) mit  $1/t^{1/2}$  abnimmt. Um nun auch noch den restlichen Anteil des kapazitiven Stromes ( $I_C$ ), der durch den kontinuierlichen linearen Anstieg der Rechteckspannungspulse entsteht, zu unterdrücken, wird vor dem eigentlichen Puls und am Ende des Pulsintervalls der Strom gemessen und die Differenz aus den gemessenen Strömen gebildet. Dadurch werden diskrete Peaks erhalten, wobei das Peakpotential bei reversiblen Redoxprozessen um den Betrag der halben Impulsamplitude in negativer Richtung (Halbstufenpotential im Cyclovoltammogramm) verschoben ist. Auf Grund des peakförmigen Signals und des geringen kapazitiven Grundstroms ist die Nachweisgrenze bei  $10^{-7} - 10^{-8}$  M.

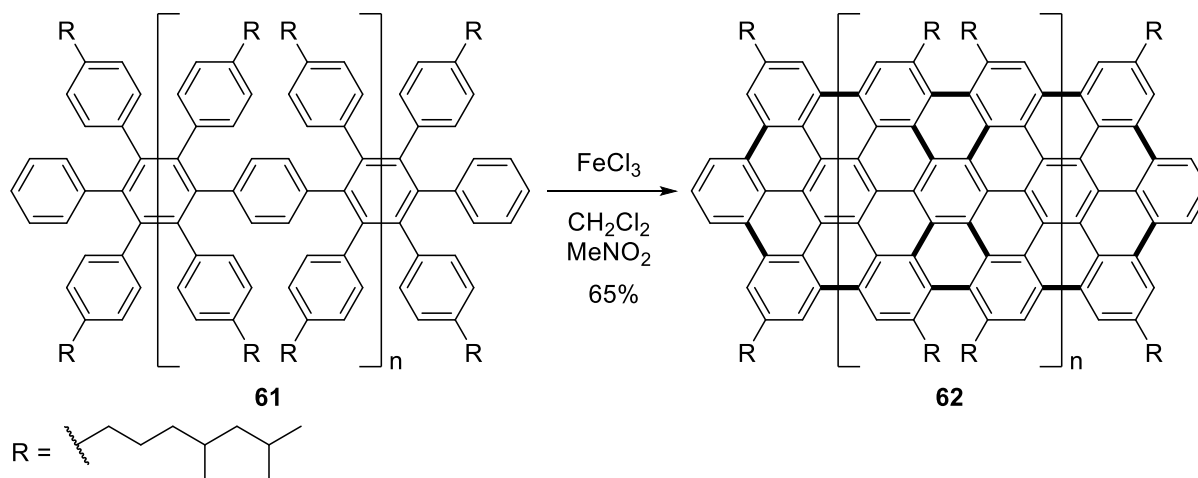
### 1.3. Die SCHOLL-Reaktion

Die oxidative Kupplung zwischen zwei aromatischen Fragmenten **58** und **59**, auch SCHOLL-Reaktion genannt, ist eine der ältesten C–C-Bindungsbildungsreaktionen. Heutzutage sind zahlreiche Systeme für die SCHOLL-Reaktion etabliert, wobei alle Systeme aus einem Oxidationsmittel und einer LEWIS- oder BRØNSTEDT-Säure bestehen (Schema 22).



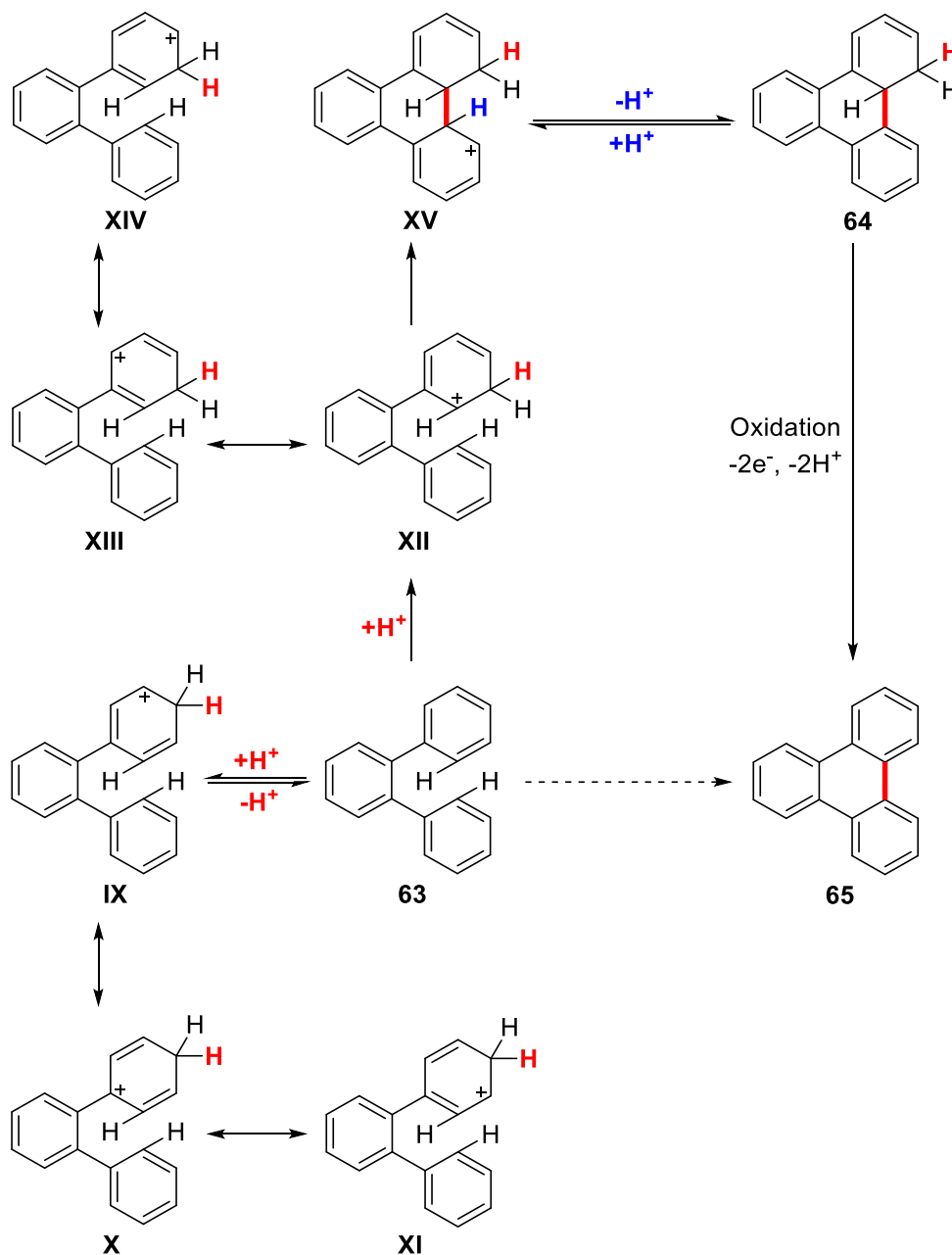
**Schema 22:** Schematische Darstellung der oxidativen Kupplung von Aromaten.

Die SCHOLL-Reaktion stellt eine alternative Methode zu den reduktiven Übergangsmetall-vermittelten Kreuzkupplungsreaktionen<sup>[7,38]</sup> (SUZUKI-MIYAYURA-,<sup>[8]</sup> STILLE-,<sup>[9]</sup> KUMADA-,<sup>[10]</sup> NEGISHI-,<sup>[11]</sup> SONOGASHIRA-,<sup>[12]</sup> ULLMANN-Kupplung<sup>[13]</sup>) dar. Der Vorteil gegenüber diesen Methoden liegt in der direkten Kupplung nicht funktionalisierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. Im Vergleich zu den Kreuzkupplungsreaktionen sind die Ausgangssubstanzen einfacher zugänglich, was zu einer erheblichen Reduktion der Synthesestufen führt. In der Forschung findet die SCHOLL-Reaktion eine breite Anwendung in der Synthese von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs), wie beispielsweise Graphen-Nanoribbons **62** (Schema 23). Weiterhin sind einige Beispiele in der Literatur zu finden, bei denen die SCHOLL-Reaktion einen Schlüsselschritt in der Totalsynthese von komplexen Naturstoffen darstellt.<sup>[51]</sup>



**Schema 23:** Synthese eines Graphen-Nanoribbons **62** mittels SCHOLL-Reaktion.

Obwohl die SCHOLL-Reaktion seit über 140 Jahren bereits bekannt ist, ist der Mechanismus der Reaktion noch nicht geklärt. Derzeit werden zwei mögliche Reaktionspfade kontrovers diskutiert: der Areniumion-Mechanismus und der Radikalkation-Mechanismus.<sup>[52]</sup> Im Folgenden sollen beide Mechanismen, basierend auf in der Literatur berichteten Untersuchungen, am Beispiel der Kupplung von *ortho*-Terphenyl **63** zu Triphenylen **65** näher erläutert werden.



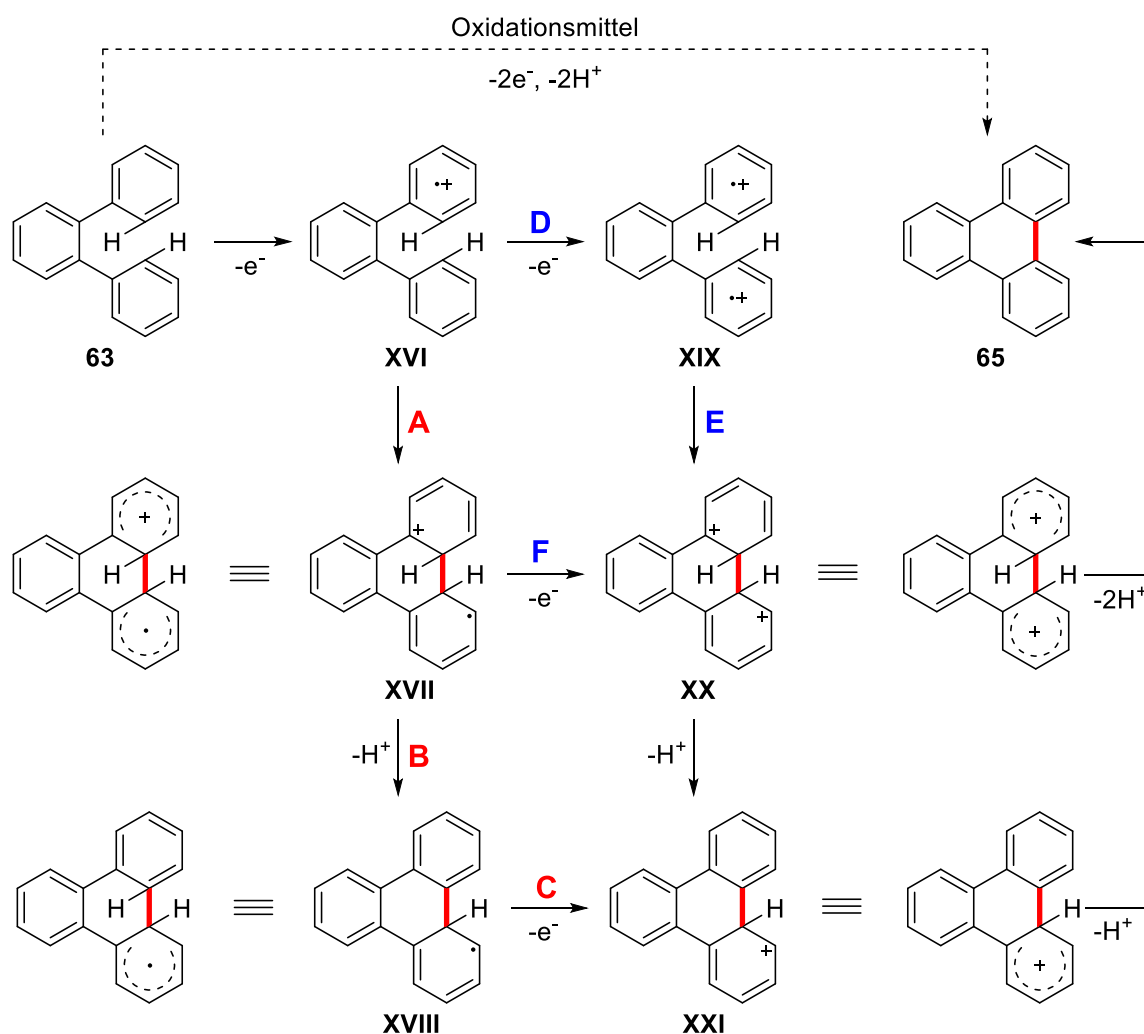
**Schema 24:** Areniumion-Mechanismus der oxidativen aromatischen Kupplung am Beispiel von *o*-Terphenyl **63**.

Der Areniumion-Mechanismus geht von der Protonierung eines Benzolrings von **63** aus (Schema 24). Die Protonierung kann in der *para*- und der *meta*-Position des Benzolrings **IX**-**XI** und **XII**-**XIV** erfolgen, wobei nur eine Protonierung in der *meta*-Position zur Bildung des



Produktes führt. Die Protonierung in der *meta*-Position liefert ein Arenium-Kation **XII**, dass über seine mesomeren Grenzstrukturen **XIII** und **XIV** stabilisiert ist. Das Arenium-Kation **XII** geht anschließend eine C–C-Bindungsbildung zum Intermediat **XV**, gefolgt von einer schnellen Deprotonierung zur Bildung des Dihydroaromaten **64**, ein. Der Dihydroaromat **64** wird im Anschluss zum Triphenylen **65** oxidiert.

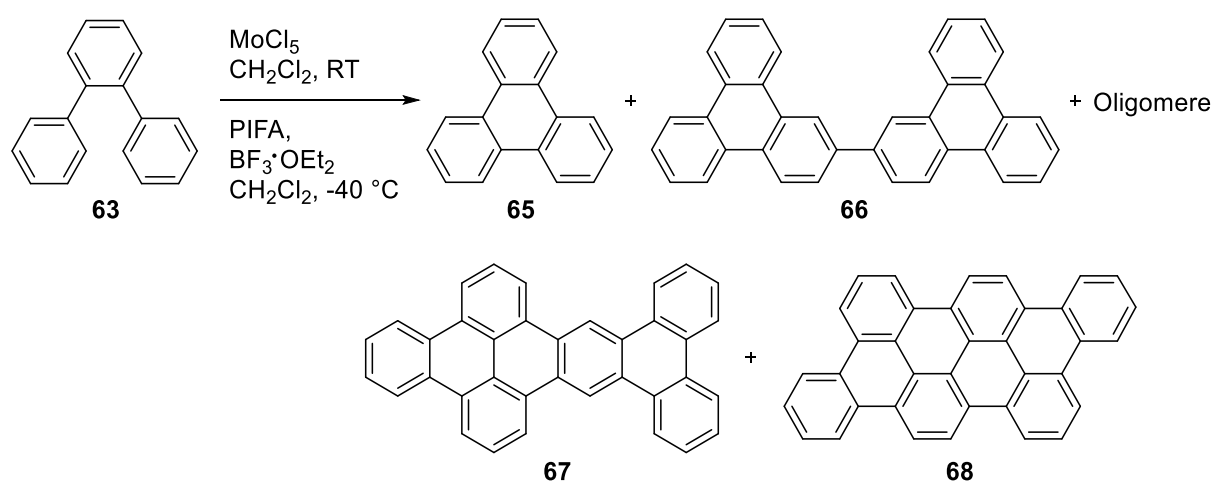
Im Gegensatz zum Areniumion-Mechanismus geht der Radikal-Kationen-Mechanismus von einem direkten Einfluss des Oxidationsmittels auf die C–C-Bindungsknüpfung aus (Schema 25). Hierbei findet im ersten Schritt eine Einelektronenoxidation des Terphenyls **63** unter Bildung eines radikal-kationischen Intermediates **XVI** aus. Das Radikal-Kation geht eine C–C-Bindungsknüpfung zum entsprechenden Triphenylen-Radikal-Kation **XVII** ein (Weg A). In einer anschließenden Deprotonierung wird das Triphenylen-Radikal **XVIII** gebildet (Weg B), das in einer weiteren Einelektronenoxidation das Triphenylen-Kation **XXI** bildet (Weg C). Durch Deprotonierung wird das Produkt **65** erhalten.



**Schema 25:** Radikal-Kationen Mechanismus der oxidativen aromatischen Kupplung.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass das Radikal-Kation **XVI** in einer zweiten Einelektronen-oxidation in die Diradikal-kationische Verbindung **XIX** überführt wird (Weg **D**). Diese geht im Anschluss eine C–C-Bindungsknüpfung zum dikationischen Triphenylen **XX** ein (Weg **E**). Alternativ kann dieses Intermediat auch durch Oxidation des radikal-kationischen Triphenylens **XVII** erhalten werden (Weg **F**). Die anschließende Deprotonierung des Dikations **XX** liefert das Produkt **65**. Die Tatsache, dass die oxidative Kupplung der Aromaten zum einen durch starke Oxidationsmittel zum anderen durch LEWIS- oder BRØNSTEDT-Säuren und hohe Temperaturen oder in manchen Fällen auch deren Kombination abläuft, lässt vermuten, dass beide Mechanismen nebeneinander existieren.

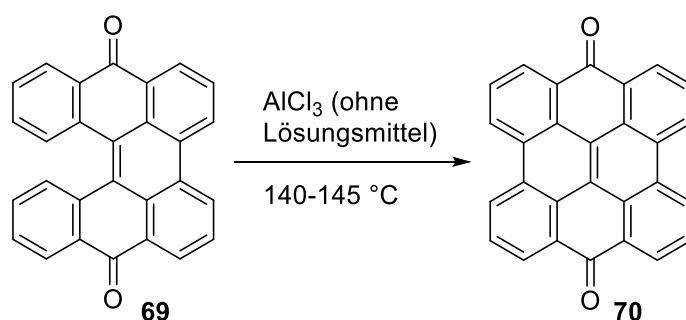
Ein Problem bei der SCHOLL-Reaktion stellt die Kontrolle der Regioselektivität dar. Da die Intermediate vor der Bindungsknüpfung, unabhängig vom Mechanismus, einen ionischen Charakter besitzen und auf Grund ihrer mesomeren Grenzstrukturen eine Vielzahl an Positionen zur Bindungsbildung möglich sind, ist es unablässig eine Präorientierung der Kupplungspartner, zum einen durch Verwendung dirigierender oder sterisch anspruchsvoller Gruppen zum anderen durch eine intramolekulare Kupplungsreaktion, zu erzwingen. Ist dies nicht der Fall wird eine Vielzahl an Produkten erhalten, wie KING und Mitarbeiter in der Kupplung von *ortho*-Terphenyl (**63**) ausführlich beschreiben (Schema 26).<sup>[52c]</sup> Dabei werden neben Triphenylen (**65**) auch dessen Dimere **66**, **67** und **68** und weitere Oligomere erhalten. Die Anzahl an Nebenprodukten konnte sowohl durch das Blockieren von Kupplungspositionen mit Alkyl-Substituenten als auch durch den Einsatz von Alkoxy-Substituenten als dirigierende Gruppen, signifikant reduziert werden.<sup>[52d]</sup>



**Schema 26:** SCHOLL-Reaktion von *ortho*-Terphenyl (**63**).

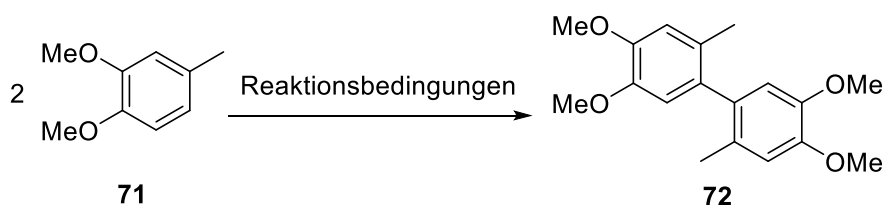
Des Weiteren spielt die elektronische Natur des Aromaten eine wichtige Rolle.<sup>[53]</sup> So lassen sich elektronenarme Aromaten in der SCHOLL-Reaktion nur selten kuppeln. Grund ist zum einen das meist sehr hohe Redox-Potential dieser Verbindungen zum anderen deren geringe Nukleophilie, welche eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung erheblich erschweren. Der komplexe Zusammenhang zwischen Redox-Potential und Nukleophilie wird zudem sehr deutlich, wenn Gemische aus mehreren Substraten unter SCHOLL-Bedingungen umgesetzt werden. Anders als erwartet werden hier nicht komplexe Gemische aus den verschiedenen Kupplungspartner gebildet, sondern es werden die Homodimerisierungsprodukte der einzelnen Substrate in signifikanten Mengen erhalten.

Ursprünglich wurde die SCHOLL-Reaktion unter Verwendung starker LEWIS- oder BRØNSTEDT-Säuren und hohen Temperaturen zur Synthese großer polyaromatischer Ketone und Chinone **70** durchgeführt (Schema 27).<sup>[54]</sup> Der Nachteil dieser Variante ist, dass nur wenig funktionelle Gruppen toleriert werden und es wurden häufig chlorierte Nebenprodukte erhalten. Die Anzahl an Nebenprodukten konnte erheblich reduziert werden, indem eine Mischung aus Aluminiumtrichlorid und Natriumchlorid, die bereits bei Temperaturen von 100 °C flüssig ist, verwendet wurde.



vollständige Abtrennung der Metallsalze von den Produkten problematisch ist. Weniger ökologisch und synthetisch problematisch sind hierbei organische Oxidationsmittel, wie beispielsweise die Arbeiten von KITA *et al.* zu hypervalenten Iod-Verbindungen<sup>[64]</sup> und die Arbeiten von RATHORE *et al.* zu Chinon-vermittelten (i.d.R. *p*-Chloranil oder DDQ) Reaktionen zeigen. Ein Vorteil dieser Verbindungsklassen ist, dass das Redoxpotential durch die Variation an Substituenten gezielt verändert werden kann, wodurch eine Überoxidation vermieden wird.<sup>[52d,61,65]</sup> Als besonders effektiv gegenüber den Metallsalzen erwiesen sich diese, wenn elektronenreiche Aromaten, wie 4-Methylveratrol (**71**) verknüpft werden sollen (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Oxidative Kupplung von **71** mit zum Biphenyl **72** mit verschiedenen Oxidationsmitteln.<sup>[51g]</sup>

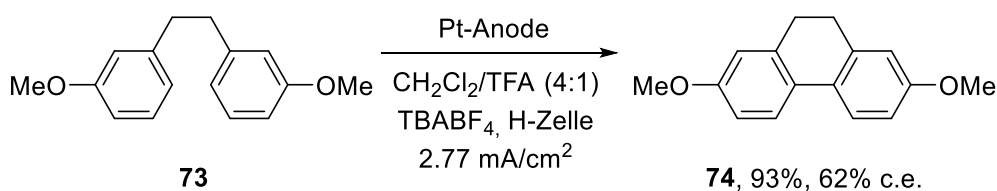


Nr.	Reaktionsbedingungen	Reaktionszeit	Ausbeute
1	MnO <sub>2</sub> , TFA, RT	72 min	56%
2	MoCl <sub>5</sub> , RT	30 min	67%
3	10 mol% FeCl <sub>3</sub> , <i>m</i> -CPBA, RT	60 min	58%
4	PIFA, BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> , –40 °C	90 min	93%
5	DDQ, MeSO <sub>3</sub> H, 0 °C	5 min	99%

Da die organischen Oxidationsmittel verhältnismäßig teuer und toxisch sind, wird derzeit versucht, Methoden zu entwickeln, die eine effiziente Reisolierung und Regenerierung der reduzierten Verbindungen ermöglichen. Ein Beitrag hierzu wurde kürzlich von FRANCKE und Mitarbeiter veröffentlicht, in dem über das elektrochemische Recycling von hypervalenten Iod-Verbindungen erstmals berichtet wurde.<sup>[66]</sup> Ähnlich wurde über die Regenerierung von DDQ aus DDQH<sub>2</sub> durch Salpetersäure oder mittels direkter elektrochemischer Oxidation berichtet.<sup>[67]</sup> Eine weitere Methode ist die Verwendung von katalytischen Mengen an Oxidationsmitteln und deren *in situ* Regenerierung mit sekundären Oxidationsmitteln. Für die Chinon-vermittelten Reaktionen wurden hierfür in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Systeme entwickelt, wobei als sekundäres Oxidationsmittel meist metallsalzhaltige Oxidationsmittel verwendet wurden, die das Problem bei der Aufreinigung und Abfallentsorgung nicht lösen. Die Regenerierung durch photochemische oder elektrochemische Methoden ist hierbei

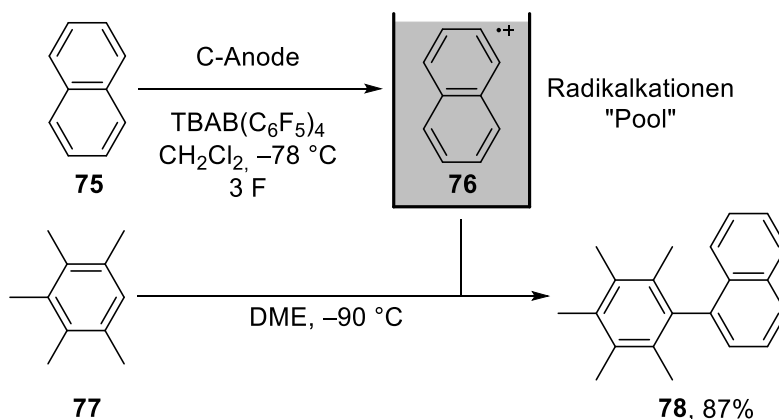
wesentlich effizienter und obwohl diese Methoden bereits seit längerem existieren, sind nur sehr wenige Anwendungen in Chinon-vermittelten Reaktionen bekannt.<sup>[45a,45b,68]</sup>

Des Weiteren wurden in der Vergangenheit einige direkte Elektrolyse-Methoden entwickelt, die komplett auf die Verwendung eines Oxidationsmittels als Mediator verzichten. HAMMERICH und PARKER beschäftigten sich bereits in den 1970er und 1980er Jahren intensiv mit der anodischen Oxidation von C-H-Bindungen, deren voltammetrischen Untersuchungen und Folgereaktionen.<sup>[69]</sup> Sie konnten zeigen, dass sich elektronenreiche Methoxy-substituierte Aromaten in nicht koordinierenden Lösungsmitteln im sauren Medium effizient oxidieren und in einer intramolekularen Reaktion mit einem zweiten Aromaten verknüpfen lassen. So konnte beispielsweise 3,3'-Dimethoxybibenzyl (**73**) in das Phenanthren **74** effizient überführt werden (Schema 28).



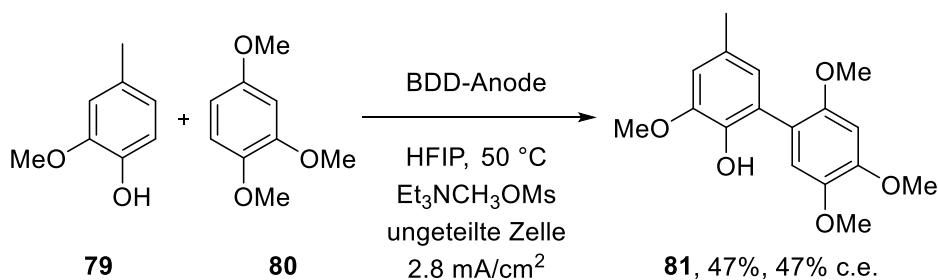
**Schema 28:** Direkte elektrochemische Oxidation von **73** zur Synthese von Phenanthren **74** nach HAMMERICH und PARKER.

Wurden elektronenärmere Aromaten in der Reaktion verwendet oder wurden Gemische aus zwei unterschiedlichen Aromaten in der anodischen Oxidation eingesetzt, so konnten Arbeiten von NYBERG zeigen, dass die Ausbeuten auf Grund von Überoxidation drastisch sanken (~10-30%) und Gemische aus den Homo- und Kreuzkupplungsprodukten und weiteren Addukten erhalten wurden.<sup>[70]</sup> Um das Selektivitätsproblem zu umgehen, entwickelten YOSHIDA und Mitarbeiter eine sequentielle elektrochemische Methode, bei der zunächst ein leicht oxidierbarer Aromat **75** bei niedrigen Temperaturen zum Aryl-Radikalkation **76** in einer geteilten Elektrolysezelle oxidiert und in der Lösung akkumuliert wird („*radical-cation-pool-method*“, Schema 29).<sup>[71]</sup> Anschließend wird die Elektrolyse beendet und ein zweiter Aromat **77** wird mit dem Aryl-Radikalkation **76** vermischt und reagiert selektiv zum Kreuzkupplungsprodukt **78**, ohne dass Homokupplungsprodukte entstehen oder eine Überoxidation stattfinden kann. Die Reaktion bietet zudem die Möglichkeit Substrate umzusetzen, die unter den elektrochemischen Reaktionsbedingungen instabil wären.



**Schema 29:** Kreuzkupplung von Aromaten durch „radical-cation-pool“-Methode nach YOSHIDA.

Eine weitere selektive elektrochemische oxidative Kreuzkupplung von zwei Phenolen<sup>[72]</sup> und zwischen Phenolen und elektronenreichen Aromaten beschreiben WALDVOGEL und Mitarbeiter (Schema 30).<sup>[73]</sup> Essentiell für die selektive Kreuzkupplung von 4-Methylguaiacol (**79**) mit Arylethern **80** ist die Verwendung von Bor-dotierten Diamantelektroden (BDD-Elektroden) als Anodenmaterial mit 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) als Lösungsmittel. Als Produkte werden *ortho*-arylierte Phenole **81** erhalten.

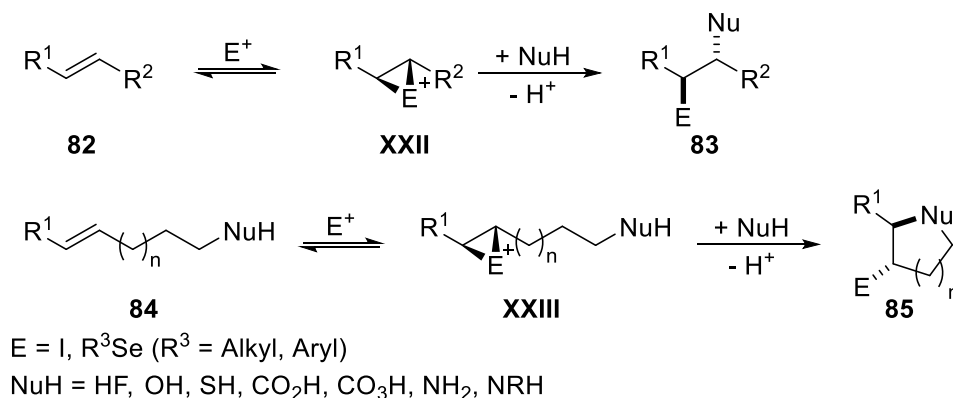


**Schema 30:** Mechanismus der Phenol-Phenyl-Kupplung nach WALDVOGEL.

Dabei wird zunächst in einer 1-Elektronenoxidation mit anschließender Deprotonierung ein Phenoxy-Radikal gebildet. Durch Absorption des Phenoxy-Radikals an der Elektrodenoberfläche wird die Homokupplung zwischen zwei Radikalen unterbunden und eine Kreuzkupplung mit dem Arylether **80** ermöglicht. Das Lösungsmittel dient zur zusätzlichen Stabilisierung des Phenoxy-Radikals. Die weitere Oxidation des gekuppelten Intermediates und Deprotonierung liefert schließlich das Produkt **81**. Die Selektivitäten zwischen Kreuzkupplungs- und Homokupplungsprodukt liegen zwischen 5:1-50:1 und sind stark abhängig von den gewählten Arylethern und von der Stromdichte.

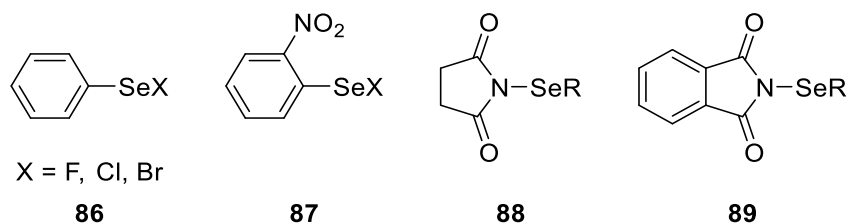
## 1.4. Elektrochemische Selenium- und Iodoniumionen-vermittelte Veretherungen von nicht aktivierten Olefinen

Die Selenium- und Iodoniumion-Funktionalisierungen von nicht-aktivierten Olefinen sind wichtige Methoden für die schnelle und einfache Einführung von vicinalen funktionellen Gruppen. Typisch für diese Reaktionen sind die paarweiße Addition von Selenium(II)- oder Iodonium(I)-Elektrophilen und einem Nukleophil an ein Olefin **82** oder **84** (Schema 31). Die prominentesten Reaktionen sind die Selen- oder Iod-Veretherung und Lactonisierung, bei denen das intermediäre Selenium- oder Iodoniumion **XXII** oder **XXIII** durch einen Alkohol oder eine Carbonylgruppe intramolekular von einem Nukleophil angegriffen wird. Die aus der Reaktion resultierenden Produkte stellen interessante Intermediate für Folgereaktionen dar. Es kann beispielsweise die Organoselenium-Funktionalität zur Stabilisierung von  $\alpha$ -Carbanionen genutzt werden, als Radikal-Präkursor dienen oder zum Aufbau von Doppelbindungen durch oxidative *syn*-Eliminierung verwendet werden.<sup>[74]</sup>



**Schema 31:** Mögliche Reaktionstypen für die Selenium- und Iodoniumion-Funktionalisierung von Olefinen.

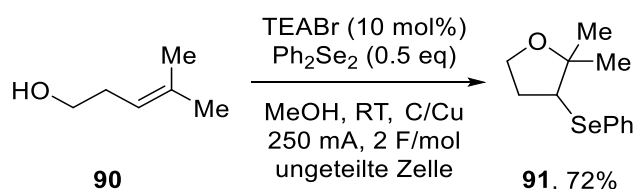
Typische Reagenzien für die Seleniumionen vermittelte Funktionalisierung von Olefinen sind Aryl-Halogen-substituierte Selenide **86** und **87**. Diese können direkt in der Reaktion eingesetzt werden oder *in situ* durch Reaktion der entsprechenden Diselenide mit elementarem Brom hergestellt werden.<sup>[75]</sup> Bei besonders empfindlichen Substraten werden in der Regel *N*-Succinimid- oder *N*-Phthalimide-substituierte Selenide **88** und **89** verwendet (Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Typische Selenide **86-89** für die Seleniumionen vermittelte Funktionalisierung von Olefinen.

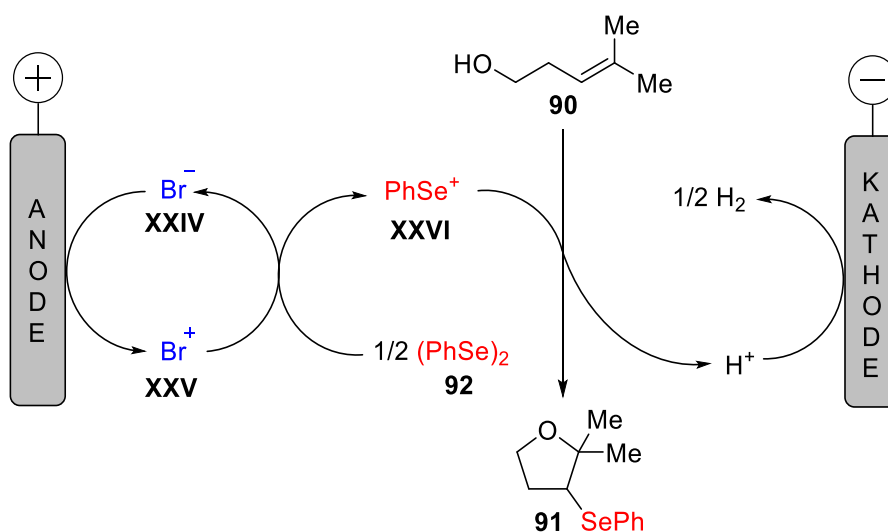
Die Seleniumionen vermittelten Funktionalisierungen von Olefinen wurden in den letzten Jahrzehnten für die Synthese von komplexen Intermediaten in der Naturstoff- und Peptidsynthese sowie in der Synthese von zahlreichen Medikamenten angewandt. Es wurden außerdem etliche stereoselektive und auch einige katalytische Methoden entwickelt. Für einen detaillierten Überblick über die zahlreichen Reaktionen und Anwendungen auf diesem Themengebiet soll an dieser Stelle auf einige Bücher und Übersichtsartikel verwiesen werden.<sup>[76]</sup>

Neben den in Abbildung 4 beschriebenen Reagenzien ist zudem die *in situ* Generierung von Phenylselen-Kationen **XXVI** aus Diphenyldiselenid **92** durch indirekte anodische Oxidation häufig anzutreffen, durch die Selen-Veretherungen und Lactonisierungen effizient realisiert werden können (Schema 32).<sup>[45c,77]</sup>



**Schema 32:** Indirekte elektrochemisch vermittelte Selen-Veretherung von **90** zu **91**.

Unter Verwendung eines Br<sup>-</sup>/Br<sup>+</sup> Mediatorsystems **XXIV**/**XXV** wird Diphenyldiselenid **92** hierbei zu dem entsprechenden Phenylselen-Kation **XXVI** oxidiert und kann im Anschluss mit dem Substrat **90** die Ringschlussreaktion eingehen. Als Nebenprodukt der Reaktion wird lediglich elementarer Wasserstoff, durch Reduktion der in der Reaktion freiwerdenden Protonen, gebildet, was die Reaktion gegenüber den klassischen Seleniumionen vermittelten Reaktionen aus ökologischer und atomökonomischer Sicht besonders effizient macht (Schema 33).



**Schema 33:** Mechanismus der indirekten elektrochemisch vermittelten Selen-Veretherung.

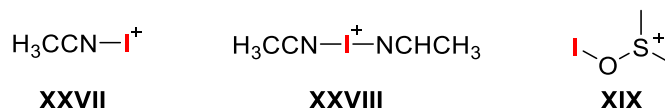


Erwähnenswert bei diesen Reaktionen ist, dass kaum Leitsalz verwendet werden muss, da während der Reaktion zunächst immer mehr Ionen in Lösung vorliegen. Nur am Ende der Reaktion wird ein starker Spannungsanstieg beobachtet. Das Leitsalz dient zudem gleichzeitig als Mediator. Des Weiteren kann die Reaktion bei sehr niedrigen Zellspannungen durchgeführt werden, da die Redoxpotentiale für die Zweielektronenoxidation von Bromid-Ionen bei 0.20 V ( $E_{1/2} \text{ Br}^-/\text{Br}^\bullet$  vs. Ag/AgCl) und 0.67 V ( $E_{1/2} \text{ Br}^\bullet/\text{Br}^+$  vs. Ag/AgCl) liegen,<sup>[78]</sup> im Gegensatz zu Diphenyldiselenid ( $\sim 1.20$  V vs. Ag/AgCl),<sup>[79]</sup> wodurch eine Oxidation der eingesetzten Substrate vermieden wird. Des Weiteren berichten TORII und WIRTH von intermolekularen Varianten der Seleniumion-Funktionalisierung von Olefinen unter den beschriebenen indirekten elektrochemischen oxidativen Bedingungen,<sup>[79]</sup> bei denen nach vollständigem Umsatz durch eine weitere direkte Zweielektronenoxidation die Organoselen-Spezies eliminiert wird.<sup>[80]</sup> Der Einsatz von katalytischen Mengen Diaryldiselenid bei diesen Reaktionen ist allerdings nur in sehr wenigen Fällen möglich.<sup>[81]</sup>

Ebenso wie die Seleniumionen vermittelten Reaktionen haben die Iodoniumionen-vermittelten Olefinfunktionalisierungen ein breites Anwendungsspektrum gefunden. In der Regel können die gleichen Substrate, wie in den Seleniumionen vermittelten Reaktionen, umgesetzt werden.<sup>[82]</sup> Der Vorteil gegenüber den Organoselenverbindungen ist die geringere Toxizität der Verbindungen, die größere Anzahl an Methoden zur Generierung von Iodoniumionen und an kommerziell erhältlichen Reagenzien, wie z. B. elementares Iod,<sup>[83]</sup> Kaliumtriiodid,<sup>[84]</sup> Bis(pyridin)iodonium(I) Tetrafluoroborat<sup>[85]</sup> und *N*-Iodsuccinimid und dessen Derivate.<sup>[86]</sup> Da diese Reagenzien sehr teuer sind, lag der Fokus der Forschung in den letzten Jahren vermehrt auf der *in situ* Oxidation von elementarem Iod oder Natrium- oder Kaliumiodid. Gängige Oxidationsmittel hierfür sind unter anderem Oxon,<sup>[87]</sup> Pb(IV)-Verbindungen,<sup>[88]</sup> *m*-CPBA,<sup>[89]</sup> Eisen(III)chlorid<sup>[90]</sup> und Wasserstoffperoxid.<sup>[91]</sup>

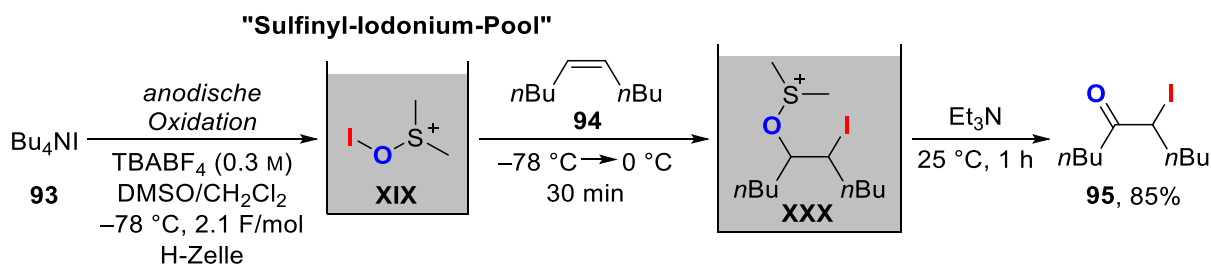
Bereits in den 1970er Jahren berichteten MILLER und WATKINS über die elektrochemische Generierung von Iodoniumionen und deren Anwendung in der Iodierung von organischen Molekülen. Als Ausgangsverbindungen wurden elementares Iod oder Natriumiodid, später auch quartäre organische Ammoniumsalze (TEAI oder TBAI), verwendet.<sup>[92]</sup> Da die Redoxpotentiale für die Oxidation der Iodide relativ niedrig sind (für NaI 0.52 V ( $E_{1/2} \text{ I}^-/\text{I}^\bullet$  vs. Ag/AgCl) und 0.82 V ( $E_{1/2} \text{ I}^\bullet/\text{I}^+$  vs. Ag/AgCl) in Acetonitril/TBAPF<sub>6</sub> (0.1 M)) kann die Elektrolyse unter sehr milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Die genaue Zusammensetzung der generierten Iodverbindungen und Intermediate konnte bis heute noch nicht identifiziert werden, da diese einen starken Lösungsmittelleffekt und eine

pH-Abhängigkeit zeigen. Typische Lösungsmittel in der organischen Elektrosynthese von Iodverbindungen sind Acetonitril, Dimethylsulfoxid und Methanol. Durch massenspektrometrische Untersuchungen mittels „Cold-Spray-Ionization“-MS (CSI-MS) von YOSHIDA und Mitarbeitern konnten einige Addukte **XXVII-XIX** zwischen Lösungsmittel und Iodoniumionen, die als mögliche Reagenzien dienen, identifiziert werden (Abbildung 5).<sup>[93]</sup>



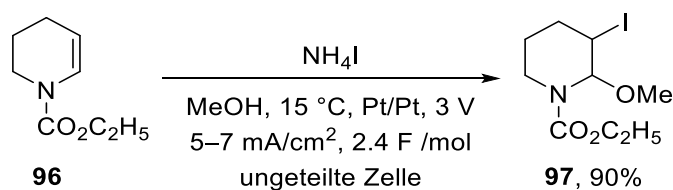
**Abbildung 5:** Identifizierte Iodonium-Lösungsmittel-Addukte **XXVII-XIX** mittels CSI-MS.

Findet die Elektrolyse von Tetra-*N*-butylammoniumiodid (**93**) in Acetonitril oder Dichlormethan/Dimethylsulfoxid-Gemischen bei Temperaturen unter  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  statt, so können diese Addukte in der Lösung akkumuliert und als Reagenz in Folgereaktionen eingesetzt werden.<sup>[93,94]</sup> Ein Beispiel hierfür ist die Oxoiodierung von Alkenen **94** mittels eines Sulfinyl-Iodonium-Pools **XIX**. Hierbei wird als Intermediat ein Alkoxysulphoniumion **XXX** gebildet. Durch basische Aufarbeitung werden als Produkte  $\alpha$ -Iodketone **95** erhalten (Schema 34). Anstelle von Iodiden können außerdem auch Bromide, Sulfide oder Selenide verwendet werden.<sup>[93b]</sup>



**Schema 34:** Sulfinyl-Iodonium-Pool **XIX** zur Synthese von  $\alpha$ -Iodketonen **95**.

Über die bisher einzige in der Literatur bekannte elektrochemische Iod-Veretherung wurde von TORII und Mitarbeitern berichtet, bei der 3,4-Dihydropyridine **96** zu 3-Iod-2-methoxy-substituierten Piperidinen **97** umgesetzt wurden. Ammoniumiodid, das als Leitsalz und als Reagenz dient, wird in Methanol an einer Platinanode bei einer konstanten Spannung von 3 V oxidiert (Schema 35).<sup>[95]</sup>

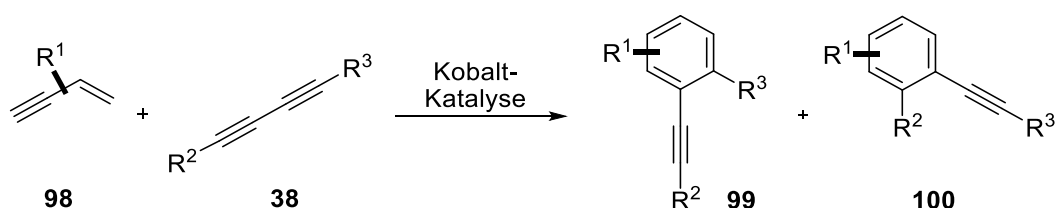


**Schema 35:** Elektrochemische Iod-Veretherung nach TORII *et al.*

## 2. Aufgabenstellung

### 2.1. Kobalt-katalysierte gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von 1,3-Eninen mit Buta-1,3-diinen

Das Ziel des Teilprojektes dieser Arbeit war es, eine Kobalt-katalysierte gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von konjugierten 1,3-Eninen und Buta-1,3-diinen auszuarbeiten. Grundlegend für dieses Projekt waren Untersuchungen aus vorangegangenen Arbeiten des Arbeitskreises HILT, in denen über die regiodivergente [4+2]-Homobenzanellierung von zwei konjugierten 1,3-Eninen<sup>[36,37]</sup> und über die [2+2+2]-Cyclotrimerisierung von Alkinen und Buta-1,3-diinen durch niedervalente Kobalt(I)-Katalysatoren berichtet wurden.<sup>[21]</sup> Diesbezüglich sollte ein Katalysatorsystem gefunden und optimiert werden, welches eine Affinität sowohl zu 1,3-Eninen **98** als auch zu Buta-1,3-diinen **38** besitzt und beide Substrate selektiv in einer gekreuzten [4+2]-Benzanellierung in die entsprechenden Benzolderivate **99** und **100** überführt (Schema 36).



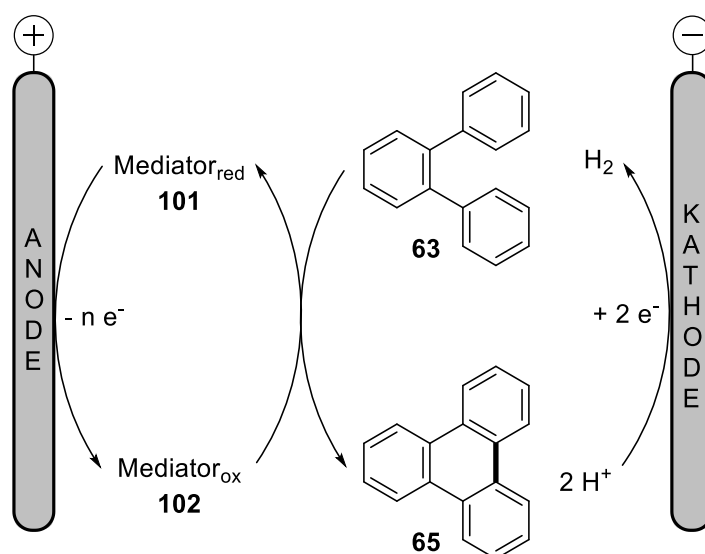
**Schema 36:** Kobalt-katalysierte gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von 1,3-Eninen **98** mit Buta-1,3-diinen **38**.

Unter den geeigneten Reaktionsbedingungen sollten anschließend verschiedene konjugierte 1,3-Enine **98** mit symmetrischen und unsymmetrisch-substituierten Buta-1,3-diinen **38** umgesetzt werden, um die Anwendbarkeit der Reaktion und ihre Limitierungen zu ermitteln. Da in der gekreuzten [4+2]-Benzanellierung mehrere Regioisomere, besonders wenn unsymmetrische Buta-1,3-diene **38** eingesetzt werden, gebildet werden können, sollte untersucht werden, ob eine Kontrolle der Regioselektivität möglich ist und die erhaltenen Ergebnisse sollten mit denen der Palladium-katalysierten [4+2]-Benzanellierung verglichen werden.

## 2.2. Elektrochemisch medierte oxidative Kupplung von Polyaromaten

Die Synthese von Aromaten und deren Kupplung zu oligo- und polyaromatischen Kohlenwasserstoffen mittels niedervalenter Kobalt(I)-Katalysatoren ist seit langem ein Forschungsschwerpunkt in der Arbeitsgruppe HILT.<sup>[24,96]</sup> Bereits in der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass Oligophenylene direkt über eine Kombination aus Kobalt-katalysierter DIELS-ALDER Reaktion und anschließender SCHOLL-Reaktion dargestellt werden können.<sup>[97]</sup>

Dies motivierte dazu weitere Untersuchungen zur oxidativen Kupplung von Aromaten zu unternehmen, bei denen der Fokus auf der Entwicklung eines neuartigen, direkten und atomökonomischen Prozesses der oxidativen Kupplung liegen sollte. Eine vielversprechende Methodik stellt hierbei die organische Elektrochemie dar. Diesbezüglich sollte eine intramolekulare oxidative Kupplung von Aromaten **63** unter indirekten elektrochemischen Reaktionsbedingungen unter Verwendung eines geeigneten Redoxmediators **101/102** entwickelt werden (Schema 37).



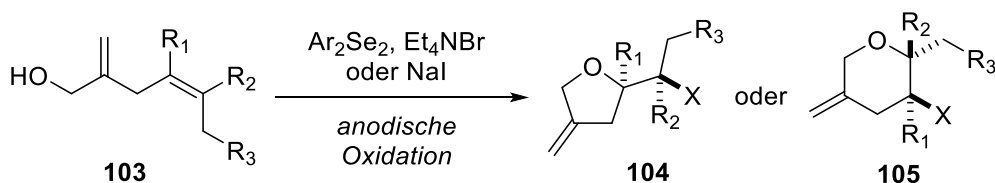
Schema 37: Elektrochemisch medierte oxidative Kupplung von Aromaten **63**.

Zunächst sollte hierfür ein geeignetes Mediatorsystem gefunden und die vorliegenden Redoxprozesse mittels Cyclovoltammetrie (CV) und Differenzieller-Puls-Voltammetrie (DPV) untersucht werden. Im Anschluss sollten die Reaktionsbedingungen optimiert und an einer Reihe von *ortho*-Terphenylen und Produkten aus der Kobalt-katalysierten [2+2+2]-Cyclotrimerisierung, wie beispielsweise 1,2,4-Quaterphenyl-, 1,3,5-Tris(biphenyl)benzol- und Hexaphenylbenzolderivaten, auf ihre Anwendbarkeit und Limitierungen untersucht werden.

## 2.3. Elektrochemische Veretherung von 1,4-Dienolen

Die Kobalt-katalysierte 1,4-Hydrovinylierung zwischen terminalen Alkenen und Buta-1,3-dienen ermöglicht einen effizienten und atomökonomischen Zugang zu funktionalisierten 1,4-Dienen. Daher sind die Synthese und Derivatisierung von 1,4-Dienen seit langem im Fokus der Forschung im Arbeitskreis HILT. Besonders in Hinblick auf die Synthese funktionalisierter 1,4-Diene,<sup>[96b,96c,98]</sup> der Kontrolle der Regioselektivität bei der C–C-Bindungsknüpfung zwischen terminalen Alken und Buta-1,3-dien<sup>[99]</sup> und deren Anwendung in Mehrkomponentenreaktionen wurde ein besonderes Interesse gewidmet.<sup>[100]</sup> Die 1,4-Diene stellen hierbei eine interessante Stoffgruppe für die Synthese von Heterocyclen dar. So haben sich die 1,4-Diene als nützliche Startmaterialien für die Synthese von 1,3-Dicarbonylen durch Ozonolyse erwiesen. Diese konnten im Anschluss in verschiedene Heterocyclen und Naturstoffe, wie z.B. Hepialon oder Kwanzochinon A, umgesetzt werden.<sup>[101]</sup> Gleichzeitig ist die Verwendung von Dienen als Startmaterialien, zur Synthese von cyclischen Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen, ist in der organischen Elektrochemie weit verbreitet, jedoch sind nur wenige Beispiele für die Verwendung von 1,4-Dienen in Elektrolysen bekannt.<sup>[41b,102]</sup>

Dies motivierte dazu, 1,4-Diene aus der Kobalt-katalysierten 1,4-Hydrovinylierung auf ihre Anwendbarkeit in elektrochemischen Reaktionen zu untersuchen. Besonders interessant erschienen hierbei Hydroxy-funktionalisierte 1,4-Diene. Im Rahmen dieser Arbeit sollten diese 1,4-Dienole **103** durch Elektrophile, wie Selenium- oder Iodoniumionen, welche über eine anodische Oxidation *in situ* generiert werden sollten, zur regioselektiven Synthese von Tetrahydrofuran **104** und Pyran-Derivaten **105** mit einer *exo*-cyclischen Doppelbindung verwendet werden (Schema 38).

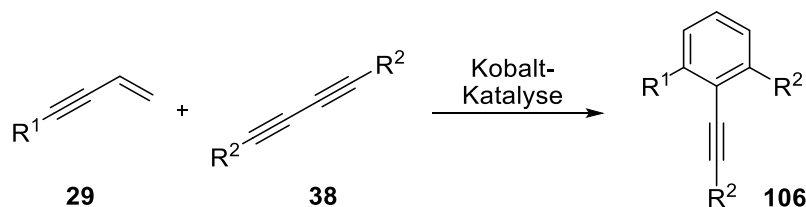


**Schema 38:** Elektrochemisch mediierte Veretherung von 1,4-Dienolen **103**.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

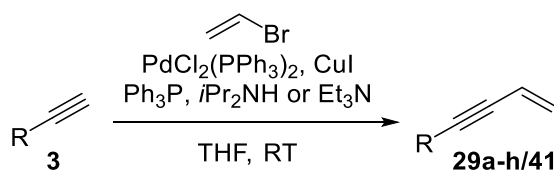
#### 3.1. Gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von 1,3-Eninen mit Buta-1,3-Diinen

Die Kobalt-katalysierte Umsetzung von Eninen unter Verwendung des HILT-Katalysators ist eine etablierte Methode und wurde bereits im Rahmen der Doktorarbeit von FLORIAN PÜNNER eingehend untersucht.<sup>[36]</sup> Dabei wurde zum einen auf die regioselektive Homodimerisierung der C4-substituierten 1,3-Enine eingegangen, zum anderen wurde die gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von 1,3-Eninen mit terminalen als auch internen Alkinen und Buta-1,3-diinen erforscht. Im Fall der gekreuzten [4+2]-Benzanellierung von C4-substituierten 1,3-Eninen **29** mit symmetrischen Buta-1,3-diinen **38** wurde hierbei eine Umsetzung zu einem anellierten Produkt **106** festgestellt, eine weitere Untersuchung der Reaktion wurde im Rahmen der Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt (Schema 39). Da sich die ersten Ergebnisse als vielversprechend erwiesen, sollte zunächst die Kobalt-katalysierte [4+2]-Benzanellierung von C4-substituierten 1,3-Eninen **29** mit symmetrischen Buta-1,3-diinen **38** optimiert und auf ihre Anwendbarkeit und Limitierungen untersucht werden. Dies geschah in Zusammenarbeit mit CARMEN CARLOTA MAGRANER GARCIA im Rahmen ihrer Bachelorarbeit.<sup>[103]</sup>



**Schema 39:** Kobalt-katalysierte [4+2]-Benzanellierung von C4-substituierten 1,3-Eninen **29** mit Buta-1,3-diinen **38**.

Die in der Reaktion verwendeten C4-substituierten 1,3-Enine **29** wurden über eine SONOGASHIRA Reaktion aus den entsprechenden terminalen Alkinen **3** mit Vinylbromid hergestellt.<sup>[37]</sup> Die 1,3-Enine **29a-h** wurden dabei in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (in der Regel um die 80%, siehe Kapitel 6.3.1.1.), wobei zu betonen ist, dass die Reaktionsbedingungen diesbezüglich nicht optimiert wurden (Schema 40).



**Schema 40:** Synthese der C4-substituierten 1,3-Enine **29a-h**.

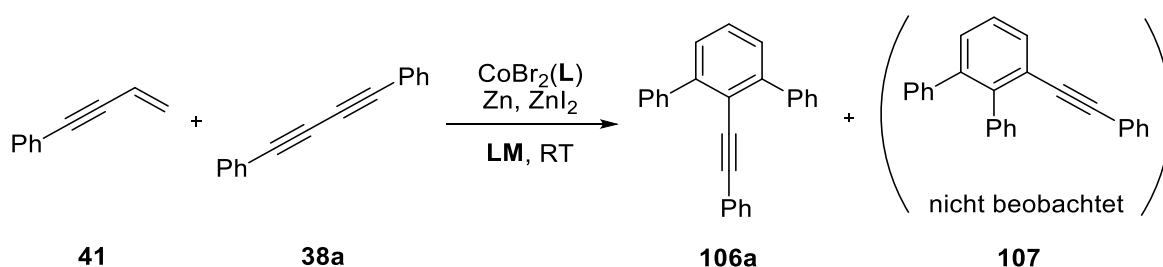
Die symmetrischen Buta-1,3-diene **38a-g** wurden mittels einer Kupfer-katalysierten GLASER Kupplung hergestellt (Schema 41).<sup>[104]</sup> Die Buta-1,3-diene **38a-g** können dabei in ungetrockneten Lösungsmitteln unter Luftatmosphäre in guten bis sehr guten Ausbeuten (55-99%, siehe Kapitel 6.3.1.2.) erhalten werden.



Schema 41: Synthese der symmetrischen Buta-1,3-diene **38a-g**.

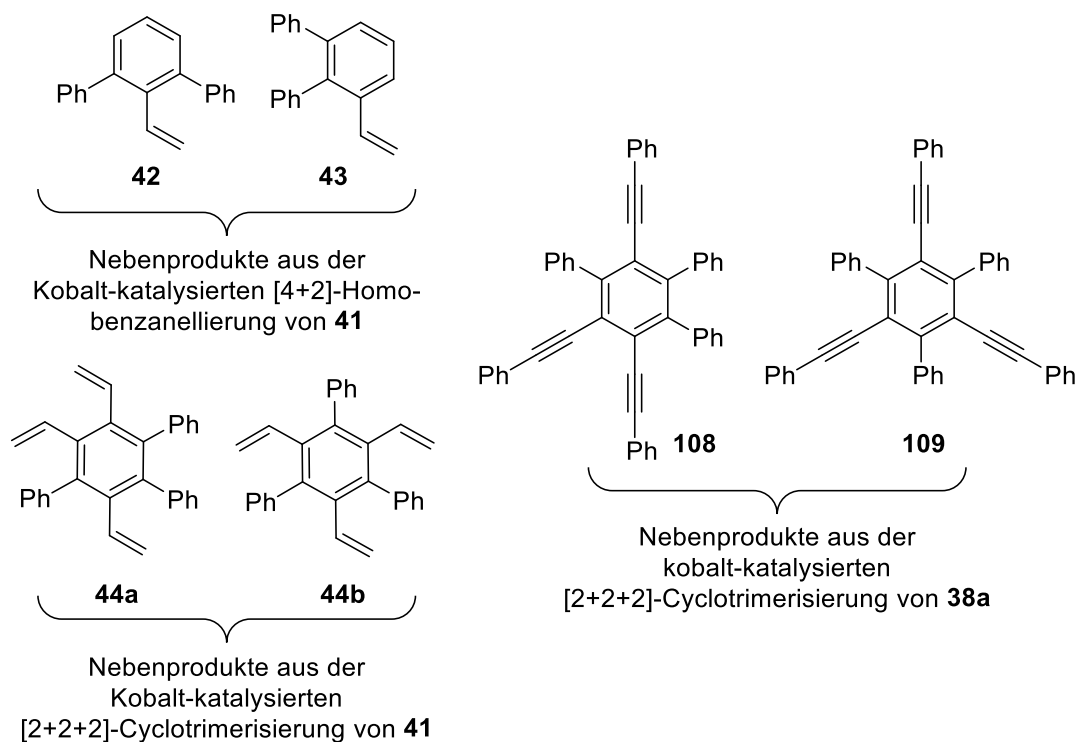
### 3.1.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Aufbauend auf den vorangegangenen Ergebnissen der gekreuzten Kobalt-katalysierten [4+2]-Benzanellierung wurde zunächst versucht, in einem Screening die optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Als Testsubstrate wurden hierfür But-3-en-1-in-1-ylbenzol (**41**) und 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien (**38a**) verwendet (Schema 42). Als Produkte waren bei der Reaktion zwei mögliche Regioisomere **106a** und **107** denkbar. Erste Untersuchungen zeigten jedoch bereits, dass nur das symmetrische Isomer **106a** in der Reaktion gebildet wurde und auch in späteren Reaktionen wurde in keinem Fall das unsymmetrische Isomer **107** beobachtet.



Schema 42: Optimierung der Reaktion: Wahl des geeigneten Liganden und Lösungsmittels.

Des Weiteren wurden eine Reihe an Nebenprodukten bei der Reaktion mittels GC-MS und <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie identifiziert. Dabei handelte es sich zum einen um die [4+2]-Homobenzanellierung zweier 1,3-Enine **41** zu den symmetrischen und unsymmetrischen Styrol-Derivaten **42** und **43**, die bereits in vorangegangenen Arbeiten beschrieben wurden, zum anderen um die [2+2+2]-Cyclotrimerisierungsprodukte des 1,3-Enins **44a** und **44b** und des Buta-1,3-diins **108** und **109** (Abbildung 6).



**Abbildung 6:** Identifizierte Nebenprodukte der Kobalt-katalysierten [4+2]-Benzanellierung.

Für das Screening des Katalysatorsystems wurden 0.60 mmol des 1,3-Enins **41** und 0.50 mmol des Buta-1,3-diins **38a** mit jeweils 10 mol% Kobalt-Präkatalysator und jeweils 20 mol% Zinkpulver und Zinkiodid in 1.0 mL des jeweiligen Lösungsmittels bei Raumtemperatur umgesetzt (Tabelle 3). Als Präkatalysatoren wurden neben Kobaltbromid verschiedene Kobaltkomplexe mit Phosphin- und Amin-Liganden untersucht. Von den getesteten Katalysatoren zeigten einzig  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  und  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  eine signifikante Reaktivität (Einträge 7, 8, 12 und 13). Bei den anderen getesteten Kobalt-Katalysatoren fand ausschließlich eine unselektive [2+2+2]-Cyclotrimerisierung des 1,3-Enins **41** und Buta-1,3-diins **38a** statt (Einträge 1-11 und 17-26). Das beste Ergebnis wurde unter Verwendung von  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  als Katalysator und Dichlormethan als Lösungsmittel mit einer Reaktionszeit von 14 h erhalten (Eintrag 12). Andere Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran und Acetonitril, lieferten das Produkt nur in Mindermengen und eine unselektive [4+2]-Homodimerisierung bzw. [2+2+2]-Cyclotrimerisierung der Startmaterialien fand statt (Einträge 13 und 14). In Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid konnte keine Reaktion beobachtet werden (Einträge 15 und 16). Des Weiteren wurde das Reduktionsmittel Zink durch  $\text{TBABH}_4$ , Aluminium, Eisen, Magnesium und Mangan ersetzt, eine Reaktion konnte nur im Fall von  $\text{TBABH}_4$  und Mangan beobachtet werden, eine Steigerung der Reaktivität oder Ausbeute fand allerdings nicht statt. Andere LEWIS-Säuren anstelle von Zinkiodid (Aluminiumchlorid, Eisen(III)chlorid, Indium(III)chlorid) führten zu keiner selektiven Produktbildung.



**Tabelle 3:** Katalysator- und Lösungsmittelscreening der intermolekularen Kobalt-katalysierten [4+2]-Benzanellierung von 1,3-Enin **41** und Buta-1,3-dien **38a**.

Nr.	Katalysator	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Ausbeute <sup>a)</sup>
1	CoBr <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	72 h	– <sup>b)</sup>
2		THF	72 h	– <sup>b)</sup>
3	CoBr <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	120 h	– <sup>b)</sup>
4		THF	120 h	– <sup>b)</sup>
5	CoBr <sub>2</sub> (dppm)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	120 h	– <sup>b)</sup>
6		THF	120 h	– <sup>b)</sup>
7	CoBr <sub>2</sub> (dppe)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	48 h	17% <sup>c)</sup>
8		THF	48 h	11% <sup>c)</sup>
9		CH <sub>3</sub> CN	48 h	– <sup>b)</sup>
10		DMF	120 h	k. R.
11		DMSO	120 h	k. R.
12		<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>14 h</b>	<b>90%</b>
13	<b>CoBr<sub>2</sub>(dppp)</b>	THF	48 h	8% <sup>c)</sup>
14		CH <sub>3</sub> CN	120 h	– <sup>b)</sup>
15		DMF	120 h	k. R.
16		DMSO	120 h	k. R.
17	CoBr <sub>2</sub> (dppb)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	26 h	– <sup>b)</sup>
18		THF	21 h	– <sup>b)</sup>
19	CoBr <sub>2</sub> (bipy)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 h	– <sup>b)</sup>
20		THF	3 h	– <sup>b)</sup>
21	CoBr <sub>2</sub> (pyimin)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	16 h	– <sup>b)</sup>
22		THF	14 h	– <sup>b)</sup>
23	CoBr <sub>2</sub> (cy-diimin)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 h	– <sup>b)</sup>
24		THF	3 h	– <sup>b)</sup>
25	CoBr <sub>2</sub> (Schmalzphos)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	16 h	– <sup>b)</sup>
26		THF	48 h	– <sup>b)</sup>

a) *Reaktionsbedingungen:* 1,3-Enin **41** (1.2 eq), Buta-1,3-dien **38a** (1.0 eq), Katalysator (10 mol%), Zinkpulver (20 mol%), Zinkiodid (10 mol%), Lösungsmittel, RT. b) Bildung der Cyclotrimerisierungsprodukte **44a**, **44b**, **108** und **109** beobachtet. c) [4+2]-Homobenzanellierungsprodukte **42** und **43** als Nebenprodukte erhalten. k. R.: keine Reaktion.

Einen besonders großen Einfluss auf die Produktbildung hatte die Reaktionstemperatur. So fand eine komplette Inhibition der Reaktion bei Temperaturen unter 15 °C statt (Tabelle 4, Eintrag 1), während bei Temperaturen über 30 °C die Ausbeute an **112a** von 90% auf 71% sank und eine Zunahme der Cyclotrimerisierungsprodukte **44a**, **44b**, **108** und **109** zu verzeichnen war (Einträge 2 und 3). Die weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50 °C lieferte ein Gemisch aus nahezu ausschließlich Trimerisierungsprodukten (Eintrag 4). Aus diesem Grund wurden alle durchgeführten Reaktionen in druckstabilen Reaktionsgefäßen in einem auf 25-27 °C permanent temperierten Aluminiumblock durchgeführt.

**Tabelle 4:** Optimierung weiterer Reaktionsparameter der gekreuzten [4+2]-Benzanellierung.

Nr.	Katalysatorbeladung CoBr <sub>2</sub> (dppp) <sup>b)</sup>	Äquivalente 41 / 38a	<i>c</i>	$\Delta T$	<i>t</i>	Ausbeute <sup>a)</sup>
1	10 mol%	1.2 / 1.0	0.5 M	15 °C	72 h	k. R.
2	10 mol%	1.2 / 1.0	0.5 M	25 °C	14 h	90%
3	10 mol%	1.2 / 1.0	0.5 M	30 °C	12 h	71%
4	10 mol%	1.2 / 1.0	0.5 M	50 °C	3 h	14%
5	5 mol%	1.2 / 1.0	0.5 M	25 °C	22 h	83%
6	10 mol%	1.2 / 1.0	1.0 M	25 °C	14 h	87%
7	20 mol%	1.2 / 1.0	0.5 M	25 °C	12 h	89%
8	10 mol%	1.2 / 1.0	0.3 M	25 °C	16 h	80%
9	10 mol%	1.2 / 1.0	0.1 M	25 °C	28 h	41%
10	10 mol%	1.0 / 1.0	0.5 M	25 °C	13 h	62%
11	10 mol%	1.0 / 1.2	0.5 M	25 °C	9 h	54%

a) *Reaktionsbedingungen:* 1,3-Enin **41** (1.0-1.2 eq), Buta-1,3-diin **38a** (1.0-1.2 eq), CoBr<sub>2</sub>(dppp) (5-20 mol%), Zinkpulver (10-40 mol%), Zinkiodid (10-40 mol%), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\Delta T$ . b) Es wurden jeweils doppelt so viel Zinkpulver und Zinkiodid wie Katalysator zugegeben. k. R.: keine Reaktion

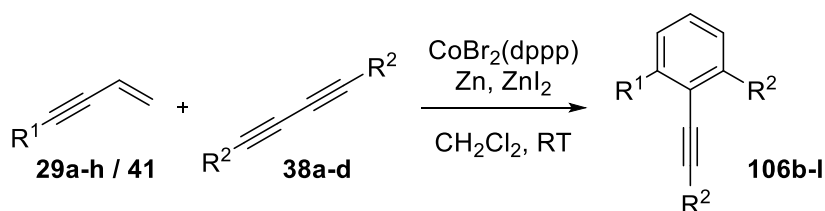
Variationen der verwendeten Katalysatormenge zeigten nur einen geringen Einfluss auf die Ausbeute, jedoch führte die Verringerung der Katalysatormenge von 10 mol% auf 5 mol% zu einer Verlängerung der Reaktionszeit um 10 h (Einträge 5 und 6). Die Verdopplung der Katalysatormenge auf 20 mol% führte lediglich zu einer Verkürzung der Reaktionszeit um 2 h und das Katalysatorgemisch ließ sich nicht mehr komplett in Dichlormethan lösen (Eintrag 7). Wurde mehr Lösungsmittel verwendet, so wurde eine Zunahme der [2+2+2]-Cyclotrimerisierung beobachtet und die Reaktionszeit nahm stark zu (Einträge 8 und 9). Eine zunehmende Trimerisierung des Buta-1,3-diins **38a** wurde zudem beobachtet, wenn weniger als 1.2 Äquivalente an 1,3-Enin **41** verwendet wurden (Einträge 10 und 11).

Zusammenfassend sind die optimalen Reaktionsbedingungen 1.0 Äquivalente Buta-1,3-dien **38**, 1.2 Äquivalente 1,3-Enin **29/41**, 10 mol%  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$ , jeweils 20 mol% Zinkpulver und Zinkiodid in einer 0.5 molaren Dichlormethanolösung bei 25 °C.

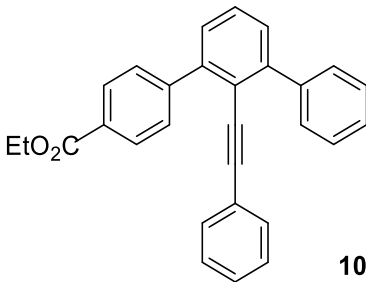
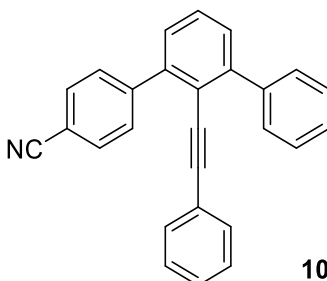
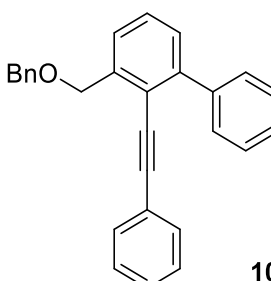
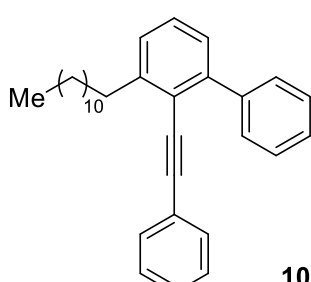
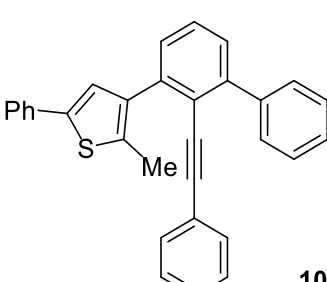
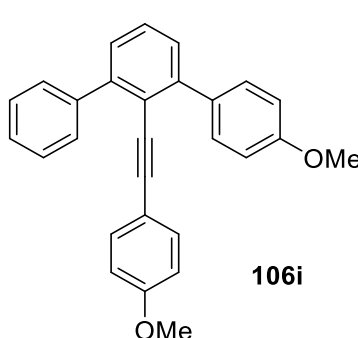
### 3.1.2. Gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von C4-substituierten 1,3-Eninen mit symmetrischen Buta-1,3-Dienen

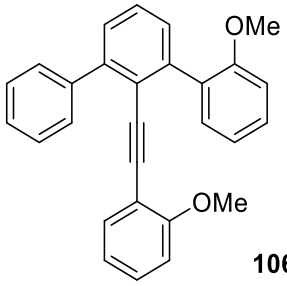
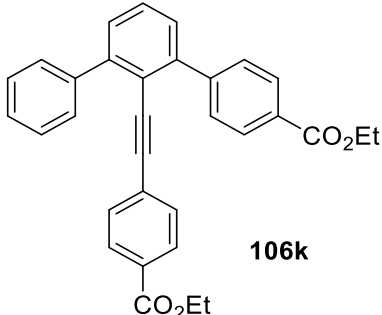
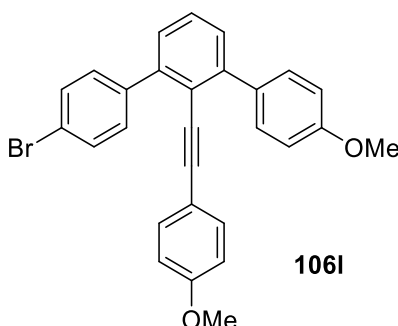
Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurden anschließend eine Reihe an C4-substituierten 1,3-Eninen **29a-h** und **41** mit symmetrischen Buta-1,3-diinen **38a-d** umgesetzt, um die Anwendbarkeit der Reaktion und ihre Limitierungen zu identifizieren (Tabelle 5). Die Reaktion toleriert eine Vielzahl an 1,3-Eninen **29a-d** mit sowohl elektronenneutralen als auch elektronenreichen- und elektronenarmen Aryl-Substituenten und liefert die entsprechenden Terphenyle **106b-e** in Ausbeuten zwischen 42% und 80% (Einträge 1-4).

**Tabelle 5:** Kobalt-katalysierte [4+2]-Benzanellierung von C4-substituierten 1,3-Eninen **29a-h/41** mit symmetrisch substituierten Buta-1,3-diinen **38a-d**.



Nr.	Produkte <b>106b-l</b>	<i>t</i>	Ausbeute <sup>a)</sup>
1	 <b>106b</b>	18 h	42%
2	 <b>106c</b>	22 h	64%

3	 <p><b>106d</b></p>	18 h	80%
4	 <p><b>106e</b></p>	48 h	43%
5	 <p><b>106f</b></p>	48 h	45% <sup>b)</sup>
6	 <p><b>106g</b></p>	48 h	45% <sup>b)</sup>
7	 <p><b>106h</b></p>	15 h	56%
8	 <p><b>106i</b></p>	14 h	62%

9	 <b>106j</b>	14 h	72%
10	 <b>106k</b>	14 h	66%
11	 <b>106l</b>	14 h	60%

a) *Reaktionsbedingungen:* 1,3-Enin **29a-h** (1.2 eq), Buta-1,3-diin **38a-d** (1.0 eq),  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (10 mol%), Zinkpulver (20 mol%),  $\text{ZnI}_2$  (20 mol%),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT. b)  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  und  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  können als Präkatalysatoren verwendet werden.

Die Alkyl-substituierten 1,3-Enine **29e** und **29f** bildeten die Produkte **106f** und **106g** in moderaten Ausbeuten von jeweils 45% (Einträge 5 und 6). Als Präkatalysatoren eigneten sich sowohl  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  als auch  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ , in beiden Fällen wurde die gleiche Ausbeute erhalten, wobei im Fall von  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  ein vollständiger Umsatz bereits nach 48 h erzielt wurde, während im Fall von  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  eine Reaktionszeit von 76 h nötig war.

Des Weiteren konnte das sterisch anspruchsvolle Thiophenyl-substituierte 1,3-Enin **29h** zum gewünschten Produkt **106h** in einer Ausbeute von 56% umgesetzt werden (Eintrag 7). Dessen Struktur konnte mittels Einkristallstrukturanalyse eindeutig identifiziert werden (Abbildung 7).

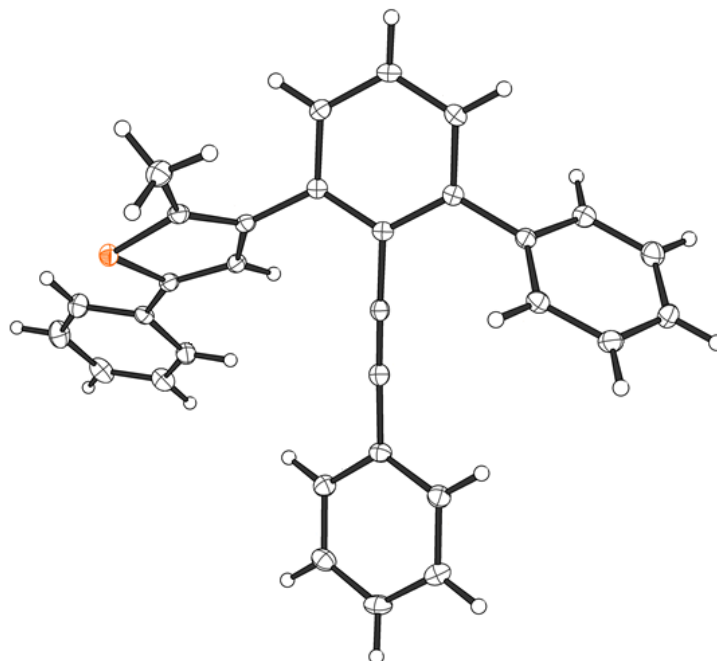


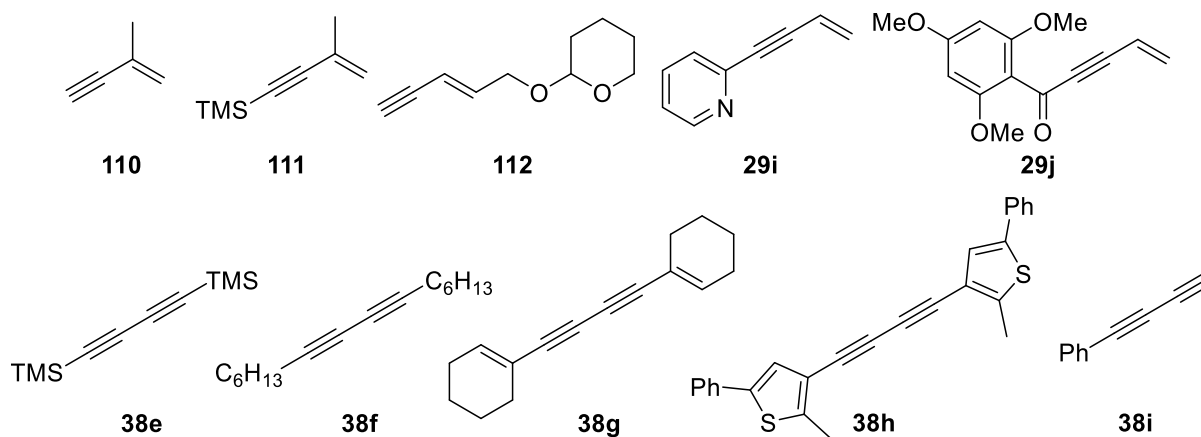
Abbildung 7: Kristallstruktur von Terphenyl **106h**.

Zuletzt wurden verschiedene Buta-1,3-diene **38b-d** mit elektronenschiebenden als auch elektronenziehenden Substituenten mit 1,3-Enin **41** umgesetzt. Die Terphenyle **106i-k** konnten dabei in guten Ausbeuten erhalten werden (Einträge 8-10). Dabei wurde die höchste Ausbeute von 72% unter Verwendung des *ortho*-substituierten Diins **106j** erhalten. Der höhere sterische Anspruch führte dabei zu einer geringeren [2+2+2]-Alkin-Cyclotrimerisierung als Hintergrundreaktion, wodurch eine selektivere Produktbildung des Terphenyls **106j** möglich war als unter Verwendung der *para*-substituierten Buta-1,3-diene **38b** und **38d** (Einträge 8 und 10).

Von besonderem Interesse ist das Brom-substituierte Terphenyl **106l**, welches in guten Ausbeuten und Reaktionszeiten erhalten werden konnte (Eintrag 11) und auf Grund des Arylhalogenid-Restes die Möglichkeit für weitere Modifikationen am Terphenyl-Gerüst bietet. Besonders ist die Tatsache, dass **106l** nicht in der Palladium-katalysierten [4+2]-Benzanellierungsreaktion hergestellt werden kann, da als Nebenreaktionen sowohl eine Protodebromierung als auch unselektive Kreuzkupplungsreaktionen beobachtet wurden.

Darüber hinaus wurden einige ungeeignete 1,3-Enine **110-112/29i-j** und Buta1,3-diene **38e-i** identifiziert, die entweder keine Reaktion zeigten oder ausschließlich zur Bildung von Nebenprodukten führten (Abbildung 8). So war es nicht möglich, C2-substituierte, C2- und C4-disubstituierte als auch C1-substituierte 1,3-Enine **110-112** erfolgreich in der gekreuzten [4+2]-Benzanellierung einzusetzen. Bei den 1,3-Eninen **110** und **112** fand ausschließlich eine unselektive [2+2+2]-Cyclotrimerisierungen statt, wohingegen bei 1,3-Enin **111** kein Umsatz

beobachtet werden konnte. Das Pyridin-substituierte 1,3-Enin **29i** reagierte nicht zu dem entsprechenden Terphenyl, sondern ging eine [4+2]-Homobenzanellierung zu den bereits literaturbekannten Styrolderivaten ein.<sup>[36,37]</sup> Auch im Fall des Akzeptor-substituierten 1,3-Enins **29j** wurde ausschließlich die Bildung von Trimeren beobachtet.<sup>[36]</sup>

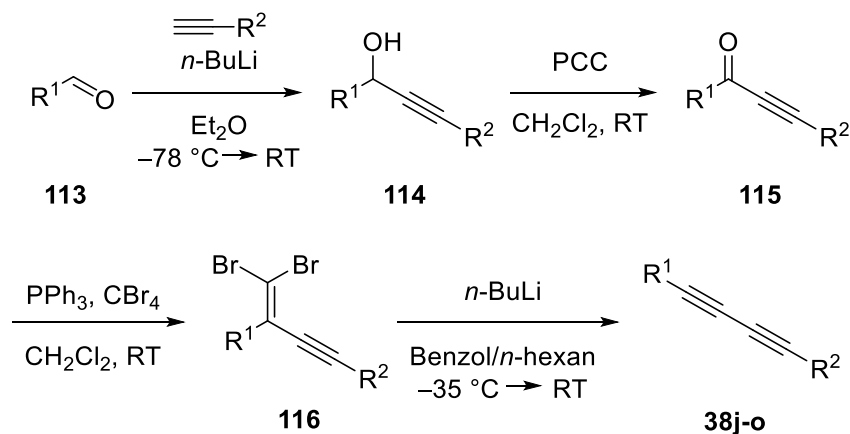


**Abbildung 8:** Ungeeignete Substrate in der gekreuzten Kobalt-katalysierte [4+2]-Benzanellierung.

Im Fall der Buta-1,3-diene **38e-h** konnte kein Umsatz festgestellt, was an dem großen sterischen Anspruch der Derivate liegen könnte. Zudem war es nicht möglich das terminale Buta-1,3-dien **38i** in der Reaktion erfolgreich einzusetzen, da auch hier eine unselektive [2+2+2]-Cyclotrimerisierung stattfand.

### 3.1.3. Gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von C4-substituierten 1,3-Eninen mit unsymmetrischen Buta-1,3-Dienen

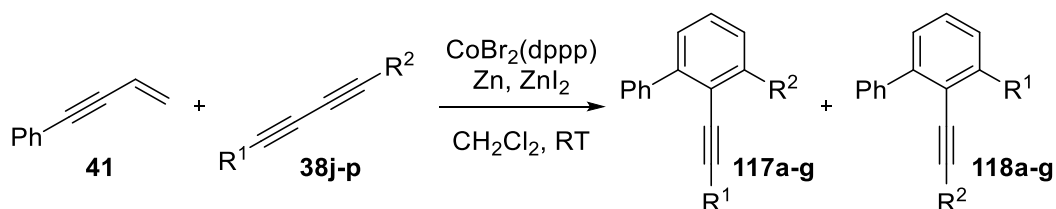
In einer zweiten Serie aus Experimenten sollten unsymmetrische Buta-1,3-diene **38j-p** in der Kobalt-katalysierten [4+2]-Benzanellierung verwendet werden. Es sollte untersucht werden, ob eine regioselektive Anellierung möglich ist. Die Experimente hierzu wurden in Zusammenarbeit mit SEBASTIAN WEBER und LUKAS ZYGALSKY im Rahmen eines Forschungspraktikums gemacht. Hierfür wurden zunächst verschiedene Aryl-, Alkyl-, und Trimethylsilyl-substituierte Buta-1,3-diene **38j-o** über eine vierstufige, von TYKWINSKY *et al.* beschriebene Syntheseroute hergestellt (Schema 43).<sup>[105]</sup> Den Schlüsselschritt stellt dabei eine FRITSCH-BUTTENBERG-WIECHELL-Umlagerung des Dibromolefins **116** dar. Hervorzuheben ist, dass bei dieser Synthesesequenz keine Isolation jeder einzelnen Stufe nötig war, sondern nur nach der letzten Stufe das Produkt gereinigt wurde. Die Ausbeuten über vier Stufen beliefen sich dabei zwischen 32-75% (siehe Kapitel 6.3.1.4).



**Schema 43:** Synthesesequenz für die Synthese von unsymmetrischen Buta-1,3-diinen **38j-o**.

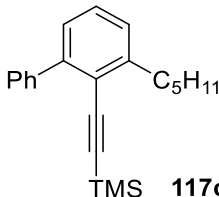
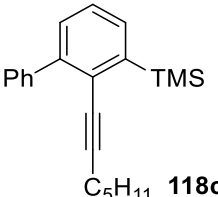
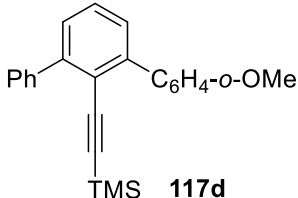
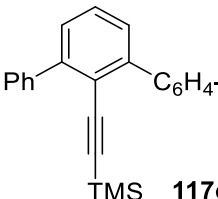
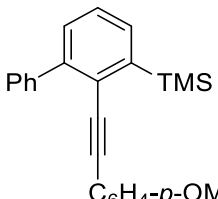
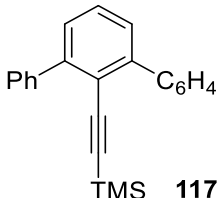
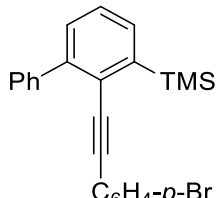
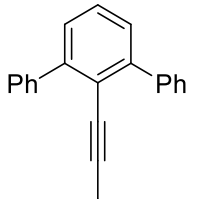
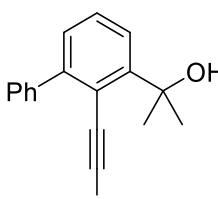
Im Anschluss an die Synthese der unsymmetrischen Buta-1,3-diene **38j-p** wurden diese mit But-3-en-1-in-1-ylbenzol (**41**) in der Kobalt-katalysierten [4+2]-Benzanellierung umgesetzt (Tabelle 6). In einem ersten Versuch unter Verwendung von Nona-1,3-diin-1-ylbenol (**38j**) wurden die entsprechenden Produkte **123a** und **124a** in einer Ausbeute von 50% und einer moderaten Regioselektivität von **123a:124a** = 61:39 erhalten (Eintrag 1). Dabei wurde das noch literaturunbekannte Produkt **123a** mit dem weniger sterisch anspruchsvollen Phenyl-Substituenten am anellierten Ring bevorzugt gebildet.

**Tabelle 6:** Regiodiverse Kobalt-katalysierte [4+2]-Benzanellierung von But-3-en-1-yn-1-ylbenzol (**41**) mit unsymmetrisch substituierten Buta-1,3-diinen **38j-p**.



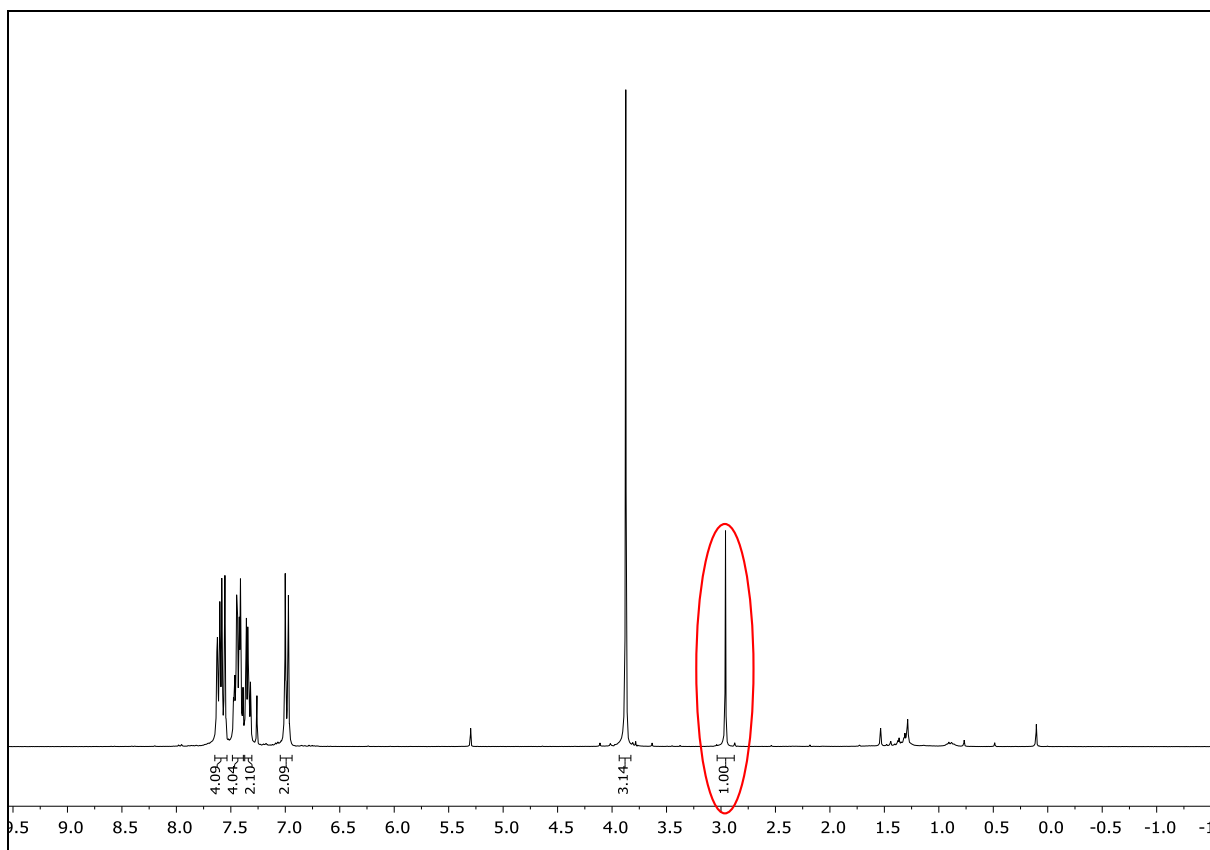
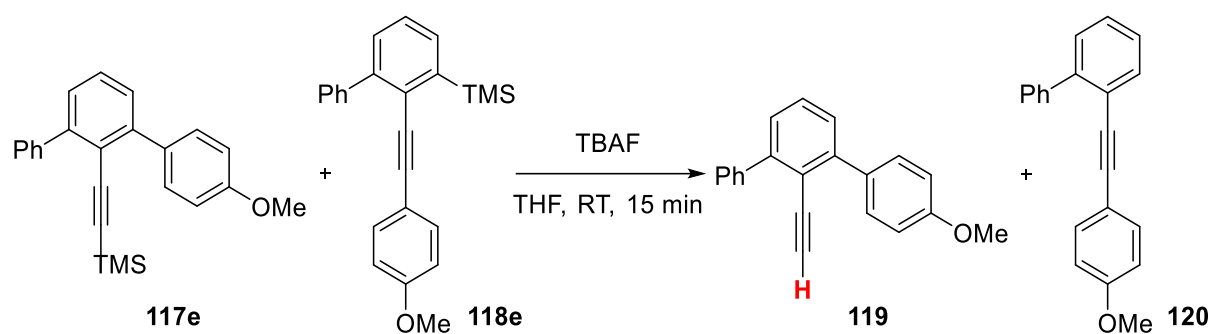
Nr.	Produkte 117/118	<i>t</i>	Ausbeute <sup>a)</sup> (117:118)
1	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p><b>117a</b></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><b>118a</b></p> </div> </div>	14 h	50% (61:39)
2	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p><b>117b</b></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><b>118b</b></p> </div> </div>	14 h	46% (82:18)



3			48 h	56% (80:20)
	<b>117c</b>	<b>118c</b>		
4			18 h	69% (>99:1)
5			16 h	61% (91:9)
	<b>117e</b>	<b>118e</b>	48 h	58% <sup>b)</sup> (0:100)
6			14 h	60% (85:15)
	<b>117f</b>	<b>118f</b>		
7			10 d	40% <sup>c)</sup> (60:40)
	<b>117g</b>	<b>118g</b>	12 h	54% <sup>b)</sup> (0:100) <sup>d)</sup>

a) Reaktionsbedingungen: 1,3-Enin **41** (1.2 eq), Buta-1,3-diin **38j-p** (1.0 eq), CoBr<sub>2</sub>(dppp) (10 mol%), Zinkpulver (20 mol%), ZnI<sub>2</sub> (20 mol%), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT. b) 1,3-Enin **41** (1.2 Eq), Buta-1,3-diin **38m** (1.0 Eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5 mol%), NEt<sub>3</sub> (2.0 eq), Toluol, 100 °C, 48 h. c) b.o.r.s.m. d) siehe Ref. [35a] e) In allen Reaktionen wurde etwa 5-10% [2+2+2]-Cyclotrimerisierungsprodukte des 1,3-Enins **41** und der Buta-1,3-diine **38j-p** beobachtet.

Eine Verbesserung der Regioselektivität wurde beobachtet, wenn Trimethylsilyl-substituierte Diine **38k-o** verwendet wurden. Zur genauen Identifizierung des Hauptisomers wurden die Produktgemische **117/118a-f** mit TBAF-Lösung desilyliert und anschließend mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie, GC- und GCMS-Analyse charakterisiert (Abbildung 9). Die Terphenyle **117/118b-c** und **117/118f** wurden hierbei in moderaten bis guten Ausbeuten von 46-60% und guten Regioselektivitäten erhalten (Einträge 2, 3 und 6). Besonders gute Selektivitäten wurden erzielt, wenn *ortho*- und *para*-Methoxyphenyl-substituierten Diine **38m** und **38n** verwendet wurden (Einträge 4 und 5). Besonders interessant ist dabei die Tatsache, dass das gebildete Hauptprodukt die Trimethylsilylgruppe am verbleibenden Alkin trägt.

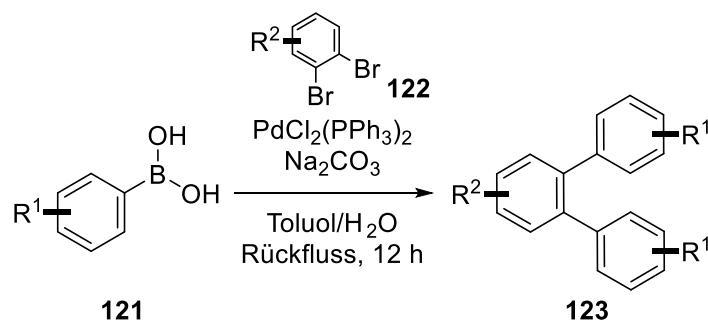


**Abbildung 9:** Beispiel der  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopische Identifizierung des Hauptisomers **119** nach Desilylierung der Terphenyle **117e** und **118e**.

Wird allerdings die Reaktion unter der von GEVORGYAN und YAMAMOTO beschriebenen Palladium-katalysierten [4+2]-Benzanellierung durchgeführt, so wird eine vollständige Umkehr der Regioselektivität beobachtet (**117e:118e** = 0:100). Die Regiodiversität zwischen den beiden Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen kann auch bei den Terphenylen **117/118g** beobachtet werden. Hier wurde in der Kobalt-katalysierten [4+2]-Benzanellierung ein Produktgemisch (**117g:118g** = 60:40) in einer Ausbeute von 40% erhalten (Eintrag 7). Im Gegensatz hierzu liefert die Palladium-katalysierte [4+2]-Benzanellierung das Terphenyl **118g** als einziges Regioisomer in einer Ausbeute von 54%.<sup>[35a]</sup> Dieses Ergebnis ist komplementär mit den anderen bereits berichteten Ergebnissen aus der Palladium-katalysierten [4+2]-Benzanellierung und zeigt deutlich das unterschiedliche Reaktionsverhalten zwischen dem Kobalt- und Palladium-katalysierten System.

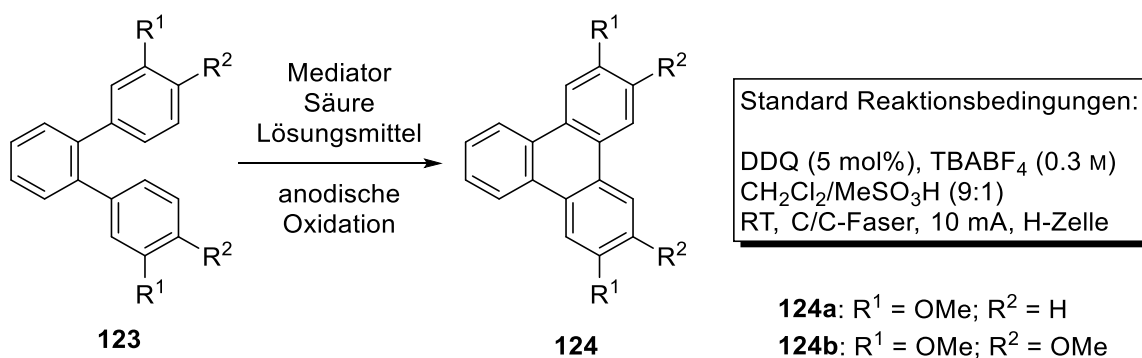
### 3.2. Elektrochemisch mediierte oxidative Kupplung von Polyaromaten

Wie bereits in Abschnitt 1.3 erwähnt, eignet sich die direkte Kupplung von nicht-funktionalisierten Aromaten unter oxidativen Bedingungen hervorragend für die Synthese von Polyphenylenen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine solche oxidative Kupplung mittels indirekter Elektrolyse unter Verwendung eines geeigneten Mediatorsystems ausgearbeitet werden. Als Testsubstrate wurden zunächst verschiedene *ortho*-Terphenyle **123** verwendet. Diese konnten in einer SUZUKI-Reaktion direkt aus den entsprechenden Boronsäuren **121** und 1,2-Dibrombenzolderivaten **122** in guten bis sehr guten Ausbeuten von 72–96% erhalten werden (siehe Kapitel 6.3.2.2, Schema 44).



**Schema 44:** Suzuki Reaktion zur Synthese von *ortho*-Terphenyl-Derivaten **129**.

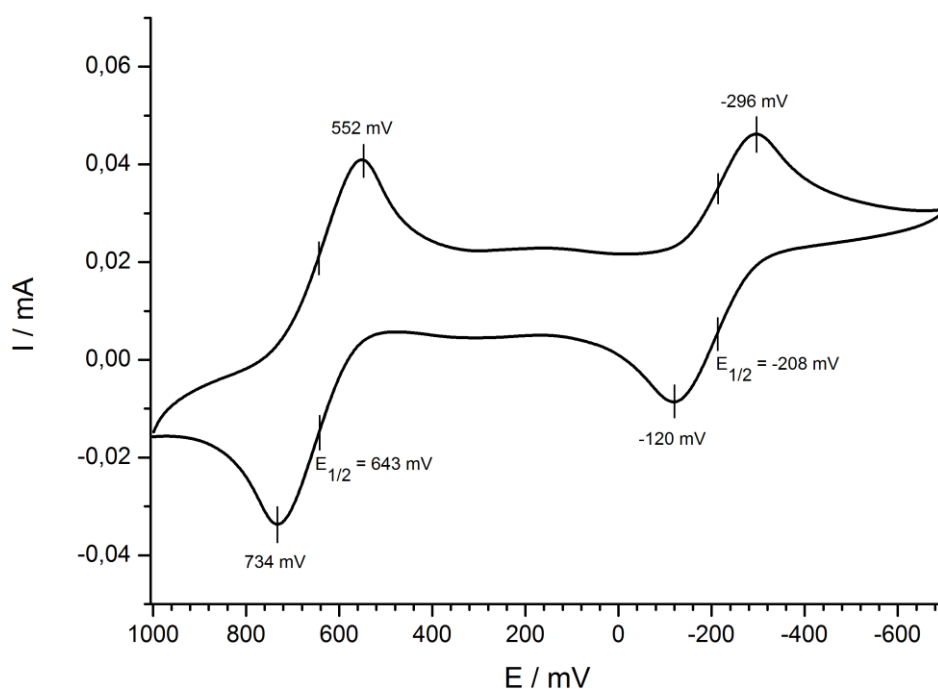
Die erhaltenen *ortho*-Terphenyle **123** sollten nun in einer elektrochemisch mediierten oxidativen Kupplung in die entsprechenden Triphenylene **124** überführt werden. Erste Untersuchungen hierzu wurden in Zusammenarbeit mit CHRISTOPH KÖNIG im Rahmen einer Bachelorarbeit unternommen.<sup>[106]</sup> Es zeigte sich, dass einzig ein Mediatorsystem aus DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53** unter Verwendung von Methansulfonsäure als Additiv in dem Lösungsmittel Dichlormethan für die Umsetzung geeignet war. Die elektrochemische Regeneration von verschiedenen Eisen(III) Salzen und Molybdän(V)-chlorid konnte nicht realisiert werden. Da bei diesen ersten Versuchen mäßige Ausbeuten und Stromausbeuten erhalten wurden, sollten nun in einem Screening die optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Als Testsubstrate wurden 3,3"-Dimethoxy-1,1':2',1"-terphenyl (**123a**) und 3,3",4,4"-Tetramethoxy-1,1':2',1"-terphenyl (**123b**) verwendet, da beide Verbindungen bereits mit einer Vielzahl an stöchiometrischen Oxidationsmitteln umgesetzt werden konnten und somit eine gute Vergleichbarkeit zwischen den jeweiligen Methoden möglich war (Schema 45). Um ein besseres Verständnis für die vorliegenden Redoxprozesse und die Einflüsse des Additivs und des Lösungsmittels zu erhalten, wurden jedoch zunächst cyclovoltammetrische Untersuchungen zu dem DDQ/DDQH<sub>2</sub>-Mediatorsystem unternommen.



**Schema 45:** Elektrochemisch medierte oxidative Kupplung der *ortho*-Terphenyl Derivate **123a/b** zu den Triphenylenen **124a/b**.

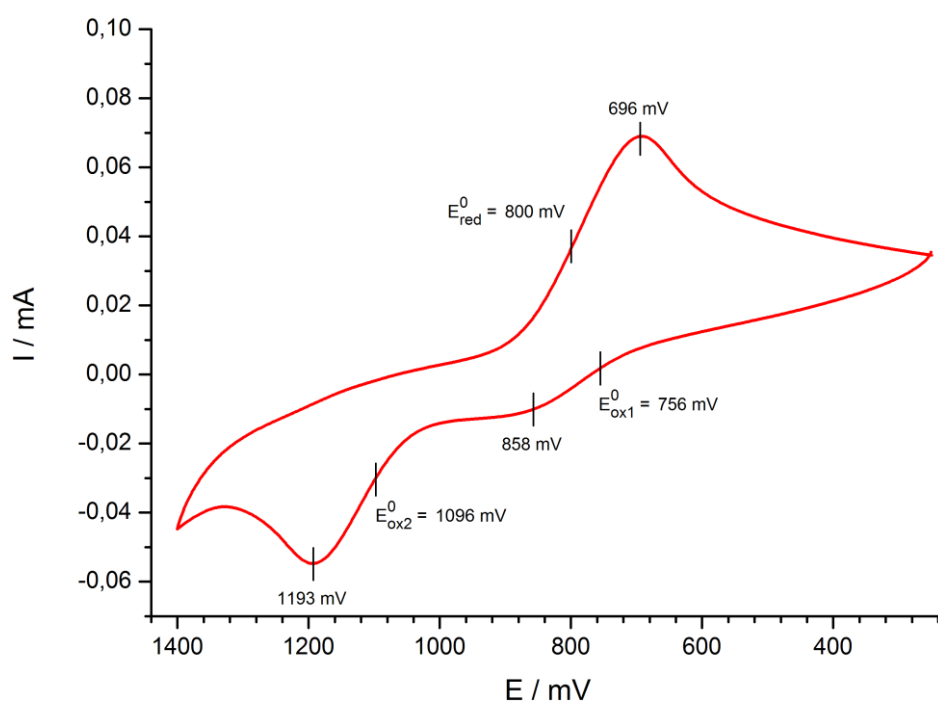
### 3.2.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Zunächst wurden Cyclovoltammogramme nicht nur von DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53** in Dichlormethan und TBABF<sub>4</sub> (0.1 M), sondern auch in Dichlormethan/MeSO<sub>3</sub>H (10 mL, 9:1) und TBABF<sub>4</sub> (0.1 M) aufgenommen, um zu evaluieren, in wie weit das Säureadditiv einen Einfluss auf das Redoxverhalten des Mediators hat. Das Cyclovoltammogramm von DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53** zeigt einen typischen Kurvenverlauf mit zwei Redoxübergängen, wie es für viele Chinone bekannt ist (Abbildung 10). Die beiden reversiblen Redoxübergänge für das Semichinon und das Chinon liegen bei  $E^0 = -0.21$  V und  $E^0 = 0.64$  V vs. Ag/AgCl (KCl<sub>sat</sub>).



**Abbildung 10:** Cyclovoltammogramm von DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53** (2.2 mM) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBABF<sub>4</sub> (10 mL, 0.1 M) vs. Ag/AgCl (KCl<sub>sat</sub>) an einer GC Arbeitselektrode bei einer Scanrate von 100 mV·s<sup>-1</sup>.

Wurde nun zu der Lösung Methansulfonsäure hinzugegeben, fand eine signifikante Veränderung des Kurvenverlaufes statt, bei der alle Redoxübergänge zu positiveren Potentialen hin verschoben wurden (Abbildung 11). Da eine genaue Bestimmung der Redoxpotentiale über die Halbstufenpotentiale nicht möglich war, wurden diese aus den Peakpotentialen aus DPV-Messungen ermittelt (siehe Kapitel 9). Es konnten zwei Oxidationspotentiale bei  $E_{ox1}^0 = 0.76$  V und  $E_{ox2}^0 = 1.10$  V vs. Ag/AgCl ( $KCl_{sat}$ ) beobachtet werden. Die beiden Übergänge für die Reduktion vom Chinon zum Semichinon und zum Hydrochinon überlagern sich zu einem Zweielektronen-Redoxübergang bei  $E_{red}^0 = 0.80$  V. Ein solcher Kurvenverlauf von Chinonen unter sauren Reaktionsbedingungen wurde bereits in der Literatur an anderen Chinonderivaten beobachtet.<sup>[107]</sup>



**Abbildung 11:** Cyclovoltammogramm von DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53** (2.2 mM) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeSO<sub>3</sub>H (10 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeSO<sub>3</sub>H = 9:1) und TBABF<sub>4</sub> (0.1 M) vs. Ag/AgCl ( $KCl_{sat}$ ) an einer GC Arbeitselektrode bei einer Scanrate von 100 mV·s<sup>-1</sup>.

Ein ähnlicher Kurvenverlauf wurde zudem beobachtet, wenn andere gängige organische Säuren, wie Eisessig, *para*-Toluolsulfonsäure, Trifluoressigsäure oder Trifluormethansulfonsäure verwendet wurden. Die Oxidationspotentiale sind in Tabelle 7 aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass die schwache Essigsäure nur zu einer geringen Verschiebung der Oxidationspotentiale von Semichinon und Chinon führt (Eintrag 1). Für die anderen verwendeten Säuren liegen die Oxidationspotentiale für die Oxidation des Hydrochinons (DDQH<sub>2</sub> **53**) zum Semichinon (DDQH<sup>•</sup>) im Bereich von  $E_{ox1} = 0.77$  V und  $E_{ox1} = 0.86$  V (Einträge 2-5). Ein größerer Potentialunterschied zwischen den einzelnen Säuren ist für die

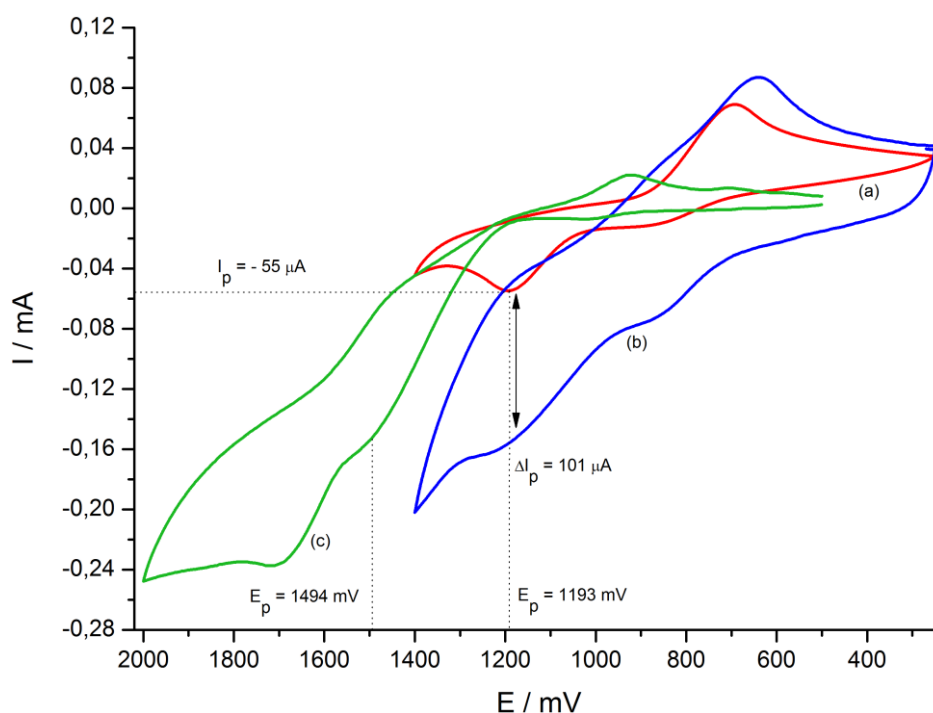
Oxidation des Semichinons (DDQH<sup>•</sup>) zum Chinon (DDQ **52**) zu erkennen. Insbesondere für Methansulfonsäure, Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure werden hohe Oxidationspotentiale für DDQH<sup>•</sup>/DDQ von bis zu  $E_{\text{ox2}} = 1.48$  V erreicht (Einträge 3-5).

**Tabelle 7:** Einfluss von Säureadditiven auf die Oxidationspotentiale von DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53**.

Nr	Säure <sup>a)</sup>	$E_{\text{ox1}}$ DDQH <sub>2</sub> → DDQH <sup>•</sup>	$E_{\text{ox2}}$ DDQH <sup>•</sup> → DDQ
1	Eisessig	0.37 V	0.54 V
2	<i>p</i> -TsOH	0.77 V	0.95 V
3	MeSO <sub>3</sub> H	0.86 V	1.01 V
4	TFA	0.81 V	1.28 V
5	F <sub>3</sub> CSO <sub>3</sub> H	0.84 V	1.48 V

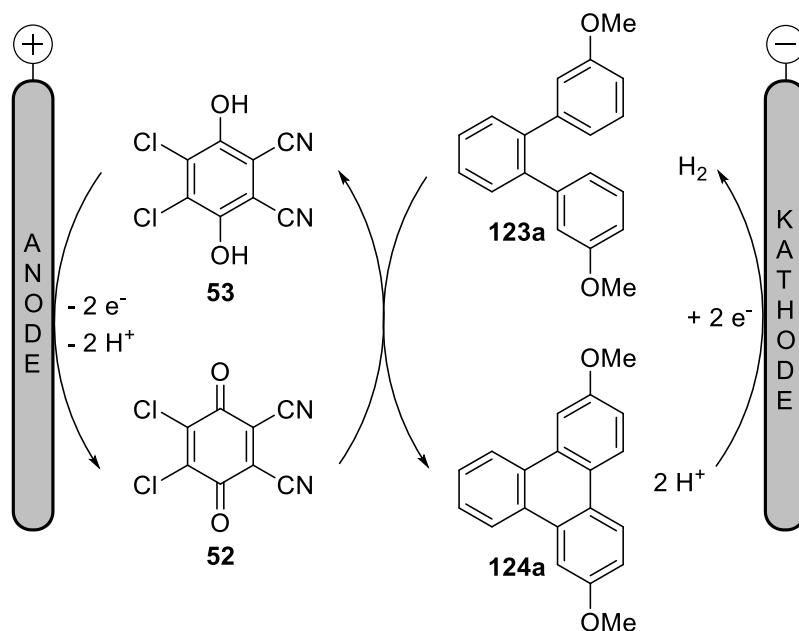
a) Die Oxidationspotentiale wurden durch Bestimmung der Peakpotentiale aus DPV Messungen von DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53** (2.2 mM) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Säure (10 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeSO<sub>3</sub>H = 9:1) und TBABF<sub>4</sub> (0.1 M) vs. Ag/AgCl (KCl<sub>sat</sub>) an einer GC Arbeitselektrode bei einer Pulsrate von 10 mV·s<sup>-1</sup> ermittelt. Für die dazugehörigen Cyclovoltammogramme siehe Kapitel 9.

Als letztes wurde untersucht, wie sich der Kurvenverlauf verändert, wenn *ortho*-Terphenyl **123a** zu dem Gemisch aus DDQ **52** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeSO<sub>3</sub>H hinzugegeben wird (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Cyclovoltammogramm von DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53** (2.2 mM) in a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeSO<sub>3</sub>H (10 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeSO<sub>3</sub>H = 9:1) und TBABF<sub>4</sub> (0.1 M); b) und *ortho*-Terphenyl **123a** (15 mg, 51.7 μmol); c) nur *ortho*-Terphenyl **123a** (15 mg, 51.7 μmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TBABF<sub>4</sub> (10 mL, 0.1 M) vs. Ag/AgCl (KCl<sub>sat</sub>) an einer GC Arbeitselektrode bei einer Scanrate von 100 mV·s<sup>-1</sup>.

Die Abbildung zeigt zum einen den Kurvenverlauf von DDQ **52** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeSO}_3\text{H}$  (Abb. 14, a), den Kurvenverlauf von DDQ **52** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeSO}_3\text{H}$  nach Zugabe von *ortho*-Terphenyl **123a** (Abb. 14, b) und zum anderen das Cyclovoltammogramm von *ortho*-Terphenyl **123a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Abb. 14, c). Bei dem Vergleich der Kurvenverläufe von a) und b) ist zu erkennen, dass der anodische Strom für das Peakpotential von  $\text{DDQH}'/\text{DDQ}$  ( $E_p = 1.19 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) nach der Zugabe des Substrates **123a** um  $\Delta I_p = 101 \mu\text{A}$  ansteigt. Bei diesem Potential kann das Substrat ( $E_p = 1.49 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) jedoch nicht oxidiert werden. Der Anstieg des anodischen Stroms kommt dadurch zustande, dass DDQ **52** mit dem *ortho*-Terphenyl **123a** zum Triphenylen **124a** und  $\text{DDQH}_2$  **53** reagiert, wodurch eine erneute Oxidation von  $\text{DDQH}_2$  **53** zu DDQ **52** stattfindet und somit zusätzlicher FARADAY'scher Strom fließt. Diese Beobachtung ist ein Beweis dafür, dass DDQ **52** als Mediator agiert (Schema 46).



**Schema 46:** Mechanistische Darstellung der elektrochemischen DDQ/ $\text{DDQH}_2$  **52/53** mediierten oxidativen Kupplung von *ortho*-Terphenyl **123a** zu Triphenylen **124a**.

### 3.2.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Aufbauend auf den vorangegangenen Ergebnissen wurde nun versucht, in einem Screening die optimalen Reaktionsbedingungen für die elektrochemische Chinon-mediierte oxidative Kupplung zu ermitteln. Die Experimente hierzu wurden in Zusammenarbeit mit STEFFEN EMGE im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführt. In einer ersten Versuchsreihe

wurden dafür verschiedene kommerziell erhältliche *para*-Chinone (Tabelle 8, Einträge 1-4), Säureadditive (Einträge 5-10) und unterschiedliche Lösungsmittel untersucht (Einträge 11-14). Als Substrat wurde 3,3'',4,4''-Tetramethoxy-1,1':2,1''-terphenyl (**123b**) verwendet. Die indirekte anodische Oxidation wurde in einer geteilten Elektrolysezelle mit Kohlenstofffaserelektroden (siehe Kapitel 6.2) bei Raumtemperatur und einer konstanten Stromstärke von 10 mA durchgeführt. Der Reaktionsumsatz wurde hierbei mittels DC und GC-MS Analyse durchgeführt und die Ausbeuten wurden mittels Integration grundlinienseparierter Signale aus den entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR Spektren, relativ zu dem internen Standard Mesitylen, bestimmt.

**Tabelle 8:** Einfluss des Redoxmediators, des Säure-Additivs und des Lösungsmittels auf die elektrochemische mediierte oxidative Kupplung von **123b** zu **124b**.<sup>a)</sup>

Nr.	Mediator	Säure	Lösungsmittel	Ausbeute <sup>b)</sup> / (c.e.) <sup>e)</sup>
1	DDQ	MeSO <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	69% (60%)
2	2,6-Dichlor- <i>p</i> -benzochinon	MeSO <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	65% (55%)
3	<i>p</i> -Chloranil	MeSO <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	62% (52%)
4	kein Mediator	MeSO <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	54% (25%)
5	DDQ	<i>p</i> -TsOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	67% (56%)
6	DDQ	H <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	75% (41%)
7	DDQ	TfOH	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84% (77%)
8	DDQ	TFA	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	92% <sup>c)</sup> (91%)
9	DDQ	H <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H / H <sub>2</sub> O <sup>e)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-
10	DDQ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-
11	DDQ	TFA	CH <sub>3</sub> CN	84% (67%)
12	DDQ	TFA	MeOH	88% (65%)
13	DDQ	TFA	DMSO	-
14	DDQ	TFA	DMF	-

a) *Reaktionsbedingungen:* *ortho*-Terphenyl **123b** (58 mg, 165 μmol, 1.0 eq), Mediator (5 mol%), TBABF<sub>4</sub> (1.00 g/Kammer, 0.3 M), Lösungsmittel/Säure (10 mL/Kammer, 9:1 v/v), C-Faser Elektroden, H-Zelle, 10 mA, RT. b) Die Ausbeuten wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR Analyse bestimmt, unter Verwendung von Mesitylen als interner Standard. c) Isolierte Ausbeute. d) Verhältnis des Lösungsmittelgemisches: 5.5:4.5 v/v. e) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute.



Zunächst wurde die Synthese von Triphenylen **124b** unter den zuvor beschriebenen Standardbedingungen für DDQ **53** durchgeführt. Das Produkt **124b** konnte hierbei in einer moderaten Ausbeute von 69% und einer guten Stromausbeute von 60% erhalten werden (Eintrag 1). Gleichmaßen konnten auch 2,3-Dichlor-*p*-benzochinon und *p*-Chloranil in der Reaktion erfolgreich eingesetzt werden, die Ausbeuten und Stromausbeuten waren jedoch geringer als für das DDQ-medierte System (Einträge 2 und 3). In einer Kontrollreaktion wurde zudem *ortho*-Terphenyl **124b** ohne Mediator umgesetzt und es konnte auch hier eine Produktbildung beobachtet werden. Die Ausbeuten waren jedoch geringer als für die Chinon mediierten Reaktionen und die Reaktionszeit war mehr als doppelt so lang (Eintrag 4).

Ein weitaus größerer Einfluss auf die Ausbeute und Stromausbeute wurde für die verwendeten Säureadditive beobachtet. Für *para*-Toluolsulfonsäure wurden ähnliche Ausbeuten und Stromausbeuten wie unter den Standardbedingungen beobachtet (Eintrag 5). Zu Problemen führte die geringe Löslichkeit der *para*-Toluolsulfonsäure in der verwendeten Lösungsmittelmenge, wodurch es zu Durchmischungsproblemen der Reaktionslösung und einer hohen Zellspannung kam, infolge dessen die Bildung von Nebenprodukten begünstigt wurde. Weitaus bessere Ausbeuten von 75% und 84% wurden bei Verwendung von Eisessig und Trifluormethansulfonsäure erhalten, wobei die Stromausbeute im Fall von Eisessig (56% c.e.) im Vergleich zu Trifluormethansulfonsäure (77% c.e.) mäßig war (Einträge 6 und 7). Am besten geeignet für die Synthese war Trifluoressigsäure, bei der das Produkt **124b** in einer exzellenten Ausbeute von 92% und einer Stromausbeute von 91% erhalten wurde (Eintrag 8). Als ungeeignet stellten sich wässrige Essigsäure und konz. Schwefelsäure heraus, bei denen kein Umsatz festgestellt werden konnte (Einträge 9 und 10). Ein Grund hierfür kann die geringe Löslichkeit der beiden Säuren in dem Lösungsmittel gewesen sein. Erwähnenswert an dieser Stelle ist, dass unter nicht-elektrochemischen Reaktionsbedingungen keine Abhängigkeit zwischen dem Säureadditiv und der Ausbeute des Produktes beobachtet werden konnten.

Neben der Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel waren zudem Acetonitril und Methanol geeignet (Einträge 11 und 12). Die Ausbeuten und Stromausbeuten waren hierbei zwar geringfügig niedriger, aber die Tatsache, dass diese beiden Lösungsmittel auch geeignet sind, ist besonders interessant für Substrate, die in Dichlormethan nur schwer löslich sind. Zudem macht die Tatsache, dass im Lösungsmittel enthaltenes Wasser keinen Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion hat, die Methode besonders effizient gegenüber anderen literaturbekannten oxidativen Kupplungen, die meist unter wasser- und sauerstofffreien

Bedingungen durchgeführt werden müssen.<sup>[51g]</sup> Als ungeeignet stellten sich DMSO und DMF heraus (Einträge 13 und 14). Dies ist besonders im Fall von DMF nicht überraschend, da dieses selbst durch anodische Oxidation zu Acyliminiumionen oxidiert werden kann und somit die Bildung von Nebenreaktionen fördert.<sup>[108]</sup>

Als Nächstes wurde untersucht, welchen Einfluss das Elektrodenmaterial und der Zellaufbau auf die Reaktion haben. Sowohl Platin- (15 x 10 mm), glasartiger Kohlenstoff- (15 x 10 mm) und Bor-dotierte Diamantelektroden (BDD, 10 x 20 mm) lieferten das Triphenylen **124b** in exzellenten Ausbeuten und Stromausbeuten (Tabelle 9, Einträge 1-3). Lediglich Graphitelektroden (10 x 20 mm) und Graphit-Vlies führten zu geringeren Ausbeuten und Stromausbeuten (Einträge 4 und 5). Zudem zersetzte sich die Graphit-Elektrode während der Reaktion, wodurch die Elektrolyse abgebrochen werden musste, bevor ein vollständiger Umsatz erreicht werden konnte. Auch die Verwendung einer ungeteilten Elektrolysezelle (siehe Kapitel 6.2) mit Platinelektroden (25 x 10 mm) lieferte das Produkt in einer mäßigen Ausbeute von 66% und einer wesentlich längeren Reaktionszeit (Eintrag 6). Grund hierfür war wahrscheinlich eine konkurrierende kathodische Reduktion einzelner Reaktanten oder Intermediate der Reaktion, was sich auch durch die Bildung mehrerer nicht identifizierbarer Nebenprodukte äußerte.

**Tabelle 9:** Untersuchung des Einflusses des Elektrodenmaterials und des verwendeten Zelltyps auf die Bildung von **124b**.<sup>a)</sup>

Nr.	Elektrodenmaterial	Zelltyp	Ausbeute <sup>b)</sup> / (c.e.) <sup>c)</sup>
1	Pt-Blech	H-Zelle	89% (91%)
2	glasartiger Kohlenstoff	H-Zelle	89% (75%)
3	BDD	H-Zelle	91% (89%)
4	Graphit	H-Zelle	(Zersetzung des Anodenmaterials)
5	Graphit Flies	H-Zelle	55% (37%)
6	Pt-Blech	ungeteilte Zelle	66% (28%)

a) Reaktionsbedingungen: *ortho*-Terphenyl **123b** (58 mg, 165  $\mu$ mol, 1.0 eq), DDQ (5 mol%), TBABF<sub>4</sub> (1.00 g/Kammer, 0.3 M), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFA (10 mL/Kammer, 9:1 v/v), Elektrodenmaterial, Zelltyp, 10 mA, RT. b) Die Ausbeuten wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR Analyse bestimmt, unter Verwendung von Mesitylen als interner Standard. c) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute.

Als Letztes wurde versucht das Optimum für die Mediatorbeladung und die variable Stromstärke zu ermitteln. Die Untersuchungen hierzu wurden an 3,3''-Dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (**123a**) durchgeführt. Dieses Substrat **123a** besitzt ein höheres Redoxpotential als

**123b** und geht daher keine direkte Oxidation mit der Elektrode ein, wodurch die erhaltenen Ergebnisse, besonders bei sehr niedrigen Mediatorkonzentrationen, nicht durch eine Hintergrundreaktion verfälscht werden konnten (Tabelle 10, Eintrag 1). Unter den bereits optimierten Reaktionsbedingungen konnte für **123a** das Triphenylen **124a** in einer sehr guten Ausbeute und exzellenten Stromausbeute erhalten werden und die Reaktion konnte zusätzlich im zwei Gramm Maßstab ohne Ausbeuteverlust durchgeführt werden (Eintrag 2). Zudem war die Ausbeute für diese Reaktion höher als für die klassischen oxidativen Kupplungen unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen oder Überschüssen an Oxidationsmittel, wie DDQ/MeSO<sub>3</sub>H (58%),<sup>[109]</sup> FeCl<sub>3</sub> (64%)<sup>[110]</sup> oder MoCl<sub>5</sub> (53%).<sup>[52c]</sup> Lediglich ein kürzlich von WALDVOGEL und Mitarbeitern beschriebenes System aus MoCl<sub>5</sub>/HFIP liefert ähnlich gute Ausbeuten (89%).<sup>[111]</sup>

**Tabelle 10:** Einfluss der Stromstärke und der Mediatorbeladung auf die elektrochemische mediierte oxidative Kupplung von **123a** zu **124a**.<sup>a)</sup>

Nr.	Mediatorbeladung	Stromstärke	Ausbeute <sup>b)</sup> / (c.e.) <sup>d)</sup>
1	kein Mediator	10 mA	-
2	5 mol%	10 mA	85% <sup>c)</sup> (82%)
3	5 mol%	20 mA	57% (41%)
4	5 mol%	40 mA	n. d.
5	2.5 mol%	10 mA	79% (72%)
6	1 mol%	10 mA	66% (55%)

a) *Reaktionsbedingungen:* *ortho*-Terphenyl **123a** (52 mg, 180  $\mu$ mol, 1.0 eq), DDQ (1-5 mol%), TBABF<sub>4</sub> (1.00 g/Kammer, 0.3 M), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFA (10 mL/Kammer, 9:1 v/v), C-Faser Elektroden, H-Zelle, 10-40 mA, RT.  
 b) Die Ausbeuten wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR Analyse bestimmt, unter Verwendung von Mesitylen als interner Standard. c) Isolierte Ausbeute, 2 g Maßstab. d) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute.

Wurde bei einer höheren Stromstärke von 20 mA angelegt, so kam es zu einer signifikanten Abnahme der Ausbeute und der Stromausbeute (Eintrag 3). Zudem war die Leitfähigkeit der Lösung für diesen Reaktionsaufbau zu gering, um Stromstärken über 40 mA zu gewährleisten (Eintrag 4). Auch bei der Verwendung von mehr Leitsalz konnte keine geeignete Leitfähigkeit der Lösung erzielt werden. Auch die Verringerung der Mediatorbeladung zu 2.5 mol% und 1 mol% hatte keinen positiven Effekt auf die Ausbeuten (Einträge 5 und 6).

Des Weiteren ist anzumerken, dass bei allen in dieser Optimierung beschriebenen Reaktionen eine Überoxidation der Produkte **124a** und **124b** stattfand. Vorausgesetzt, dass nach vollständigem Umsatz des Startmaterials weiter elektrolysiert wurde, konnte eine spontane

Grünfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Ein solcher Farbumschlag wurde bereits für die beiden Triphenylene **124a** und **124b** von RATHORE beschrieben.<sup>[52d]</sup> Bereits in den 1980er Jahren wurde die Überoxidation von Polyaromaten zu polyaromatischen Radikalkationen von HAMMERICH und PARKER beschrieben.<sup>[69c]</sup> Diese führt in der Regel zu einer Oligomerisierung der gebildeten Triphenylen-Radikalkationen. Eine Möglichkeit die Überoxidation zu unterbinden, ist, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass das gebildete Produkt aus der Reaktionslösung ausfällt und infolge dessen keine weitere Reaktion mit der Elektrode oder dem Mediator eingehen kann. Auf Grund der guten Löslichkeit, der in diesem Kapitel beschriebenen Triphenylene **124** und Quaterphenyle **126** im verwendeten Lösungsmittel, war dies nicht möglich (siehe Kapitel 3.3.3 und 3.3.4, Tabellen 11 und 12). Lediglich die Hexabenzocorrone **128** und **134** bildeten einen Niederschlag und konnten teilweise von der Reaktionslösung durch Filtration abgetrennt und isoliert werden (siehe Kapitel 3.3.5, Schema 48 und 51). Die Reduktion der überoxidierten Produkte fand nach der Beendigung der Reaktion durch die wässrige Aufarbeitung statt.<sup>[112]</sup>

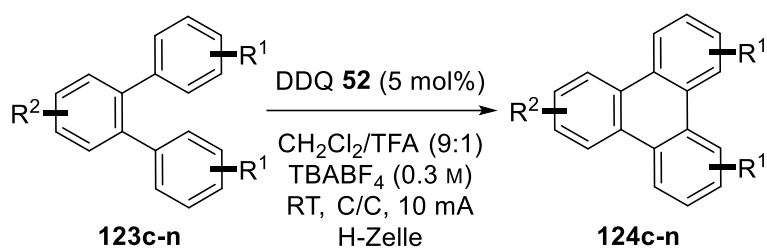
Zusammenfassend sind die optimalen Reaktionsbedingungen für die elektrochemisch medierte oxidative Kupplung von Polyaromaten: Substrate (1.0 eq), DDQ **52** (5 mol%) als Redoxmediator, TBABF<sub>4</sub> (0.3 M) als Leitsalz, Dichlormethan als Lösungsmittel, Trifluoressigsäure als Additiv, in einer geteilten Elektrolysezelle mit Kohlefaserelektroden bei einer konstanten Stromstärke von 10 mA bei Raumtemperatur.

### 3.2.3. Elektrochemische oxidative Kupplung von *ortho*-Terphenylen

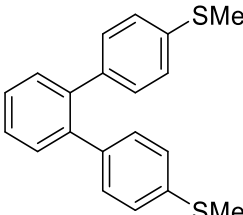
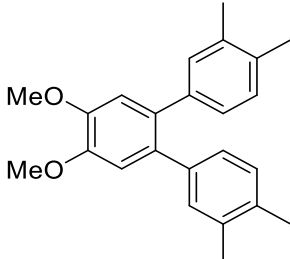
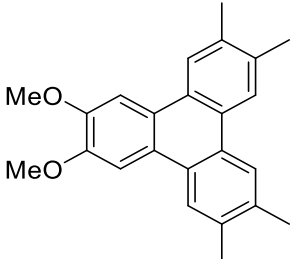
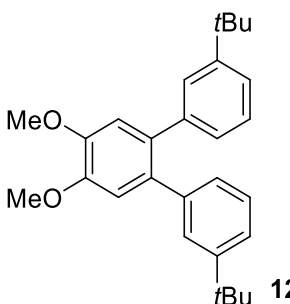
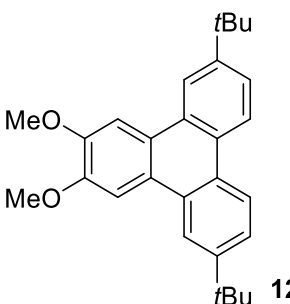
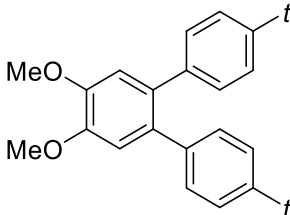
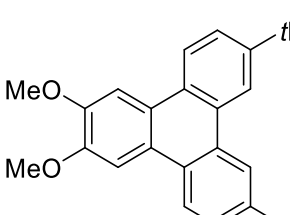
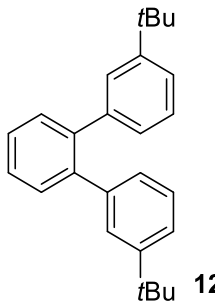
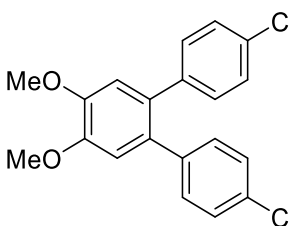
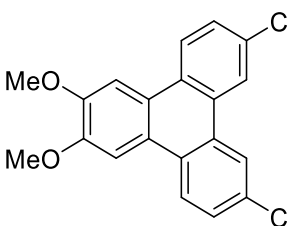
Nach diesen Ergebnissen sollte die Substratbreite der elektrochemischen DDQ-medierten oxidativen Kupplung von Polyphenylderivaten unter den optimierten Reaktionsbedingungen untersucht werden. Hierfür wurden zunächst verschiedene *ortho*-Terphenyle **123c-n** zur Synthese weiterer Triphenylene **124c-n** eingesetzt, um deren Anwendbarkeit und Limitierungen zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

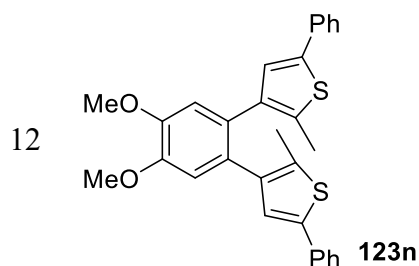
In Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen der Optimierung lieferte die elektrochemische oxidative Kupplung des Tetramethoxy-substituierten *ortho*-Terphenyls **123c** 2,3,7,10-Tetramethoxytriphenylen (**124c**) eine exzellente Ausbeute und Stromausbeute (Eintrag 1). Wurde auf die beiden Methoxygruppen in der C2- und C3-Position verzichtet, fanden mehrere unselektive intermolekulare Kupplungsreaktionen des Terphenyls **123d** statt, die Produkte ließen sich jedoch nicht einzeln isolieren und identifizieren (Eintrag 2).

**Tabelle 11:** Elektrochemische oxidative Kupplung von *ortho*-Terphenylen **123c-n** unter optimierten Reaktionsbedingungen.



Nr.	<i>ortho</i> -Terphenyl <b>123c-n</b>	Triphenylen <b>124c-n</b>	Ausbeute <sup>a)</sup> / (c.e.) <sup>b)</sup>
1	<b>123c</b>	<b>124c</b>	96% (91%)
2	<b>123d</b>		- / -
3	<b>123e</b>	<b>124e</b>	73% (70%)
4	<b>123f</b>	<b>124f</b>	61% (60%)
5	<b>123g</b>	<b>124g</b>	67% (56%)

6	 <b>123h</b>	- / -	
7	 <b>123i</b>	 <b>124i</b>	92% (88%)
8	 <b>123j</b>	 <b>124j</b>	93% (82%)
9	 <b>123k</b>	 <b>124k</b>	85% (77%)
10	 <b>123l</b>	- / -	
11	 <b>123m</b>	 <b>124m</b>	82% (65%)



- / -

a) *Reaktionsbedingungen*: Terphenyl **123c-n** (52 mg, 180  $\mu$ mol, 1.0 eq), DDQ (5 mol%), TBABF<sub>4</sub> (1.00 g/Kammer, 0.3 M), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFA (10 mL/Kammer, 9:1 v/v), C-Faser Elektroden, H-Zelle, 10 mA, RT. b) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute.

Im Fall der elektrochemischen oxidativen Kupplung von *ortho*-Terphenyl **123e** zum Triphenylen **124e**, welches anstelle von Methoxy-Substituenten Benz[1,3]dioxol-Einheiten besitzt, wurde eine Abnahme der Ausbeute und Stromausbeute beobachtet (Eintrag 3). Der Grund resultiert möglicherweise aus der langsamen Zersetzung der Benz[1,3]dioxol-Einheiten unter den sauren Reaktionsbedingungen. Dies wurde überprüft, indem sowohl Terphenyl **123e** als auch Triphenylen **124e** in einem Gemisch aus Dichlormethan und Trifluoressigsäure für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und mittels GC und GC-MS Analyse untersucht wurden. Dabei wurden die gleichen Zersetzungsprodukte wie auch bei der Elektrolyse beobachtet.

Wurden Methylthioether-funktionalisierte *ortho*-Terphenyle **123f/g** anstelle der Methoxy-substituierten Derivate eingesetzt, wurden die entsprechenden Triphenylene **124f/g** in moderaten Ausbeuten von 61% und 67%, aber mit guten Stromausbeuten erhalten (Einträge 4 und 5). Während der Reaktionen wurden hierbei verschiedene nicht identifizierbare Nebenprodukte, vermutlich durch anodische Oxidation der Thioether, gebildet, die zur Verringerung der Ausbeuten geführt haben. Ähnlich der Synthese von *ortho*-Terphenyl **123d** fand auch im Fall von 4,4''-Bis(methylthio)-1,1':2',1''-terphenyl (**123h**) eine unselektive Kupplung zu einem komplexen Gemisch aus verschiedenen intermolekularen Kupplungsprodukten statt (Eintrag 6).

Bei der Umsetzung von Alkyl-substituierten *ortho*-Terphenylen **123i-l** wurden die Produkte **123i-k** in sehr guten Ausbeuten und Stromausbeuten erhalten (Einträge 7-9). Die Produkte ließen sich hierbei durch Filtration des extrahierten Reaktionsgemisches über wenig Kieselgel direkt sauber erhalten, ohne dass eine weitere Reinigung mittels Säulenchromatographie oder Umkristallisation nötig war. Lediglich bei dem *ortho*-Terphenyl **123l** fand keine Umsetzung statt (Eintrag 8). Gleichmaßen war der Versuch einer oxidativen Kupplung unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen an DDQ/TFA, Eisen(III)-chlorid<sup>[97]</sup> und Molybdän(V)-chlorid<sup>[112c]</sup> nicht erfolgreich.

Des Weiteren war die Darstellung des chlorierten Triphenylens **124m** in guten Ausbeuten möglich, die Stromausbeute war jedoch geringer als bei den übrigen Reaktionen (Eintrag 11).

Im Fall des Thiophenyl-substituierten *ortho*-Terphenyls **123n** konnte kein Produkt erhalten werden (Eintrag 12). Das Startmaterial wurde unter den Reaktionsbedingungen oxidiert, eine selektive Kupplung fand jedoch nicht statt, sondern es wurden verschiedene Dimere und Trimere mittels massenspektrometrischen Untersuchungen beobachtet, welche nicht sauber isoliert werden konnten.

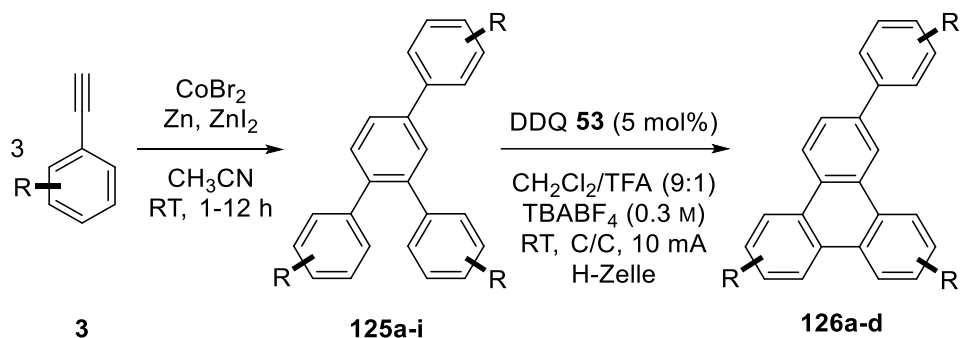
### 3.2.4. Elektrochemische oxidative Kupplung von 1,2,4-Triphenylbenzol-Derivaten

Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese von unterschiedlich substituierten Triphenylenen **124** sollte in einer zweiten Versuchsreihe die Komplexität der Verbindungen erhöht werden. Zunächst wurden verschiedene 1,2,4-Triphenylbenzole **125a-i** in der elektrochemischen DDQ-medierten oxidativen Kupplung eingesetzt. In der Literatur sind für diese oxidative Kupplung nur wenige Beispiele bekannt, zumal die Verbindungsklasse auf Grund der unsymmetrischen Molekülstruktur bei verschiedenen Substitutionsmustern eine ungewöhnliche Selektivität und Reaktivität besitzt, die häufig zu unselektiven intermolekularen Kupplungsreaktionen führt.<sup>[65b,113]</sup>

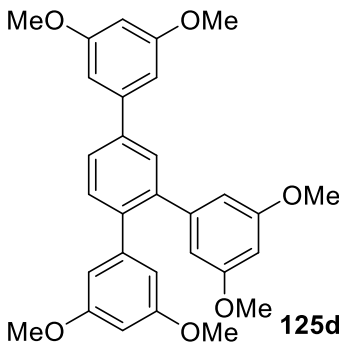
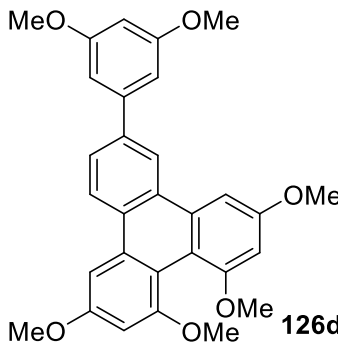
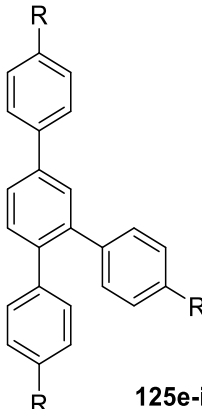
Die 1,2,4-Triphenylbenzole **125a-i** wurden mittels einer Kobalt-katalysierten [2+2+2]-Cyclotrimerisierung aus den entsprechenden Phenylacetylen-Derivaten **3** hergestellt. Hierfür wurde ein in der Arbeitsgruppe HILT entwickeltes Katalysatorsystem bestehend aus dem Präkatalysator Kobalt(II)-bromid (5 mol%), mit Zinkpulver (10 mol%) als Reduktionsmittel und der LEWIS-Säure Zinkiodid (10 mol%) verwendet. Die Kontrolle der Regioselektivität bei dieser [2+2+2]-Cyclotrimerisierung erfolgte über das verwendete Lösungsmittel Acetonitril. Durch dieses wurden die unsymmetrischen 1,2,4-Triphenylbenzole **125a-i** gegenüber den symmetrischen 1,3,5-Triphenylbenzolen **125a-i** mit einer Selektivität von **125:125'** >95:5 bevorzugt gebildet. Das verbleibende Minderisomer **125'** wurde im Anschluss der Reaktion durch Umkristallisation vollständig entfernt und die verbliebenen 1,2,4-Triphenylbenzole **125a-i** wurden in zufriedenstellenden bis sehr guten Ausbeuten von 56-91% erhalten (Tabelle 12, Einträge 1-9).



**Tabelle 12:** Kobalt-katalysierte [2+2+2]-Cyclotrimerisierung zur Synthese der 1,2,4-Triphenylbenzole **125a-i** und deren elektrochemische oxidative Kupplung zu Quaterphenylenen **126a-d**.



Nr.	1,2,4-Triphenylbenzol 125	Ausbeute <sup>a)</sup>	Quaterphenylen 126	Ausbeute <sup>b)</sup> (c.e.) <sup>c)</sup>
1	 <b>125a</b>	87%	 <b>126a</b>	79% (79%)
2	 <b>125b</b>	91%	 <b>126b</b>	72% (70%)
3	 <b>125c</b>	78%	 <b>126c</b>	90% (86%)

4	 <b>125d</b>	75%	 <b>126d</b>	50% (21%)
5-9	 <b>125e-i</b>	<b>125e:</b> R = H: 87%	- / -	
		<b>125f:</b> R = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> : 87% <sup>d)</sup>	- / -	
		<b>125g:</b> R = <i>t</i> Bu: 82%	- / -	
		<b>125h:</b> R = Cl: 56%	- / -	
		<b>125i:</b> R = 2-Methoxynaphthyl: 74%	- / -	

a) *Reaktionsbedingungen*: Phenylacetylen-Derivat **3** (1.0 eq), Cobalt(II)-bromid (5 mol%), Zinkpulver (10 mol%), Zinkiodid (10 mol%), Acetonitril (2 mL/mmol), RT, 1 h. b) *Reaktionsbedingungen*: 1,2,4-Triphenylbenzol **125a-i** (52 mg, 180  $\mu$ mol, 1.0 eq), DDQ (5 mol%), TBABF<sub>4</sub> (1.00 g/Kammer, 0.3 M), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFA (10 mL/Kammer, 9:1 v/v), C-Faser Elektroden, H-Zelle, 10 mA, RT. c) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute. d) Gemisch aus 1,2,4- und 1,3,5-Triphenylbenzol **125f**:**125f'** >20:1.

Im Anschluss wurden die 1,2,4-Triphenylbenzole **125a-i** in der elektrochemischen DDQ-medierten oxidativen Kupplung umgesetzt. Für die Methoxy-substituierten 1,2,4-Triphenylbenzol **125a-c** wurden die entsprechenden Quaterphenylene **126a-c** in sehr guten Ausbeuten und Stromausbeuten erhalten (Einträge 1-3). Die C–C-Bindungsknüpfung fand hierbei selektiv zwischen den beiden *ortho*-ständigen Phenylringen in C1- und C2-Position statt, ohne dass weitere intermolekulare C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen des verbleibenden Phenylringes in der C4-Position beobachtet werden konnten. Lediglich im Fall des 1,2,4-Triphenylbenzol-Derivates **125d** wurde das Produkt **126d** in einer mäßigen Ausbeute von 50% und in einer schlechten Stromausbeute von 21% c.e. erhalten (Eintrag 4). Ein Grund hierfür ist vermutlich der hohe sterische Anspruch der Methoxy-Substituenten am Phenylring.

Jedoch war es nicht möglich, 1,2,4-Triphenylbenzole ohne Methoxy-substituenten erfolgreich in der oxidativen Kupplung einzusetzen. Sowohl das unfunktionalisierte 1,2,4-Triphenylbenzol (**125e**) als auch die Alkyl- und Chlor-substituierten Derivate **125f-h** zeigten keinen Umsatz in der Reaktion (Einträge 5-8). In allen Fällen konnte das Startmaterial

in quantitativer Ausbeute isoliert werden und selbst unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen an Eisen(III)-chlorid und Molybdän(V)-chlorid als Oxidationsmittel fand kein Umsatz statt. Lediglich im Fall des *tert*-Butyl-substituierten 1,2,4-Triphenylbenzols **125g** ist in der Literatur ein Beispiel zu finden, bei dem eine oxidative Kupplung unter Verwendung von PIFA/BF<sub>3</sub>·OEt in einer Ausbeute von 51% möglich war.<sup>[65b]</sup> Zudem konnte für das 2-Methoxynaphtyl-substituierte 1,2,4-Triphenylbenzol-Derivat **125i** das Produkt nicht erhalten werden. Das Substrat ließ sich zwar oxidieren, es wurden jedoch eine Vielzahl an nicht zu identifizierenden Kupplungsprodukten erhalten (Eintrag 9).

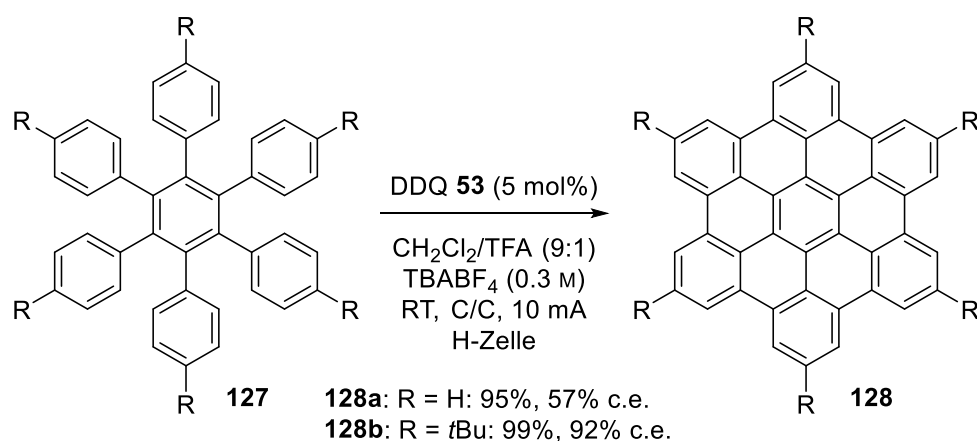
Diese Ergebnisse spiegeln die in der Literatur beschriebene Problematik im Bereich dieser Substanzklasse in oxidativen Kupplungsreaktionen wieder. Es war dennoch möglich das Produktspektrum für unterschiedliche Methoxy-substituierte Quaterphenylene **126a-d** zu erweitern.

### 3.2.5. Elektrochemische oxidative Kupplung zur Synthese von Hexabenzocorone-Derivaten

Um die Effizienz der elektrochemischen DDQ-medierten oxidativen Kupplung gegenüber den klassischen Methoden weiter zu verdeutlichen, sollten verschiedene Hexabenzocoronene (HBC's) **128** und **134** ausgehend von Hexaphenylbenzol- und Tris(biphenyl)benzol-Derivaten **127** und **132** synthetisiert werden. Der synthetische Anspruch lag hierbei in der selektiven Kupplung von sechs C–C-Bindungen in einer Reaktion.

Zunächst wurden verschiedene Hexaphenylbenzole **127a/b** in der Elektrolyse eingesetzt, zumal für eine Vielzahl an Verbindungen dieser Substanzklasse bereits oxidative Kupplungen unter Verwendung stöchiometrischer Oxidationsmittel erfolgreich durchgeführt werden konnten und somit eine gute Vergleichbarkeit zwischen den Methoden möglich war (Schema 47). Die beiden Hexabenzocoronene **128a** und **128b** konnten in exzellenten Ausbeuten und guten Stromausbeuten in der Elektrolyse erhalten werden. Überraschend war hierbei die erfolgreiche Synthese des Hexabenzocoronens **128a**, da die oxidative Kupplung unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen an DDQ/MeSO<sub>3</sub>H bei vorangegangenen Untersuchungen von RATHORE und Mitarbeitern nicht realisiert werden konnte. Der Grund soll ein zu hohes Oxidationspotential von Hexaphenylbenzol (>1.80 V vs. AgCl, **127a**) sein.<sup>[52d]</sup> Gleichzeitig beschrieben KING und Mitarbeiter in mechanistischen Untersuchungen, dass das Oxidationspotential bei der Kupplung Hexaphenylbenzol (**127a**) mit jeder

zusätzlichen Bindungsknüpfung abnimmt.<sup>[52b]</sup> Es war daher denkbar, dass während der Elektrolyse dieser Verbindung eine Kombination aus direkter und indirekter elektrochemischer Oxidation abliefen, bei der die erste C–C-Bindungsknüpfung unter direkter anodischer Oxidation und die weiteren Bindungsknüpfungen in einem DDQ-medierten Prozess realisiert wurden. Um dies zu überprüfen, wurde Hexaphenylbenzol (**127a**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFA (9:1) mit TBABF<sub>4</sub> (0.3 M) als Leitsalz in einer geteilten Elektrolysezelle mit Kohlefaserelektroden bei einer konstanten Stromstärke von 10 mA bei Raumtemperatur elektrolysiert. Bei der Reaktion wurde Coronen (**128a**) in einer Ausbeute von 21% bei einem Reaktionsumsatz von 28% nach 24 h erhalten. Dies zeigt, dass eine direkte Elektrolyse ablaufen kann, jedoch unter diesen Reaktionsbedingungen sehr langsam ist. Im Gegensatz hierzu wurde bei der DDQ-medierten Elektrolyse von Hexaphenylbenzol **127a** ein vollständiger Umsatz nach 28 h und 12 min (95% Ausbeute, 57% c.e.) erhalten. Dies ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass es sich bei dieser Reaktion um einen kombinierten Prozess aus direkter und indirekter Elektrolyse handelt. Des Weiteren konnten bei der Elektrolyse von Hexaphenylbenzol **127b** ausschließlich das Startmaterial und Produkt bei der regelmäßigen Reaktionskontrolle während der Elektrolyse mittels DC-Analyse beobachtet werden. Die Abwesenheit von weiteren Zwischenprodukten bei weniger als 12 F/mol Strom ist ein zusätzlicher Beweis dafür, dass die erste C–C-Bindung am langsamsten geknüpft wurde und dass im Anschluss alle weiteren Bindungsknüpfungen sehr schnell ablaufen müssen.

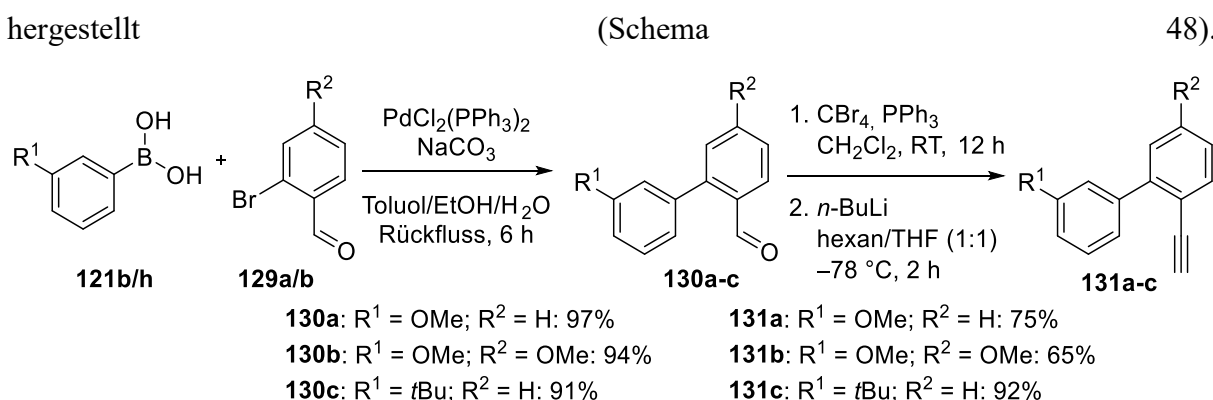


**Schema 47:** Elektrochemische DDQ-medierte oxidative Kupplung von Hexaphenylbenzol-Derivaten **127**.

Des Weiteren konnte bei diesen Reaktionen die hohe Effizienz der elektrochemischen DDQ-medierten oxidativen Kupplung gegenüber den klassischen Methoden unter Verwendung stöchiometrischer Mengen an Oxidationsmittel nochmals verdeutlicht werden. Beispielsweise werden für die DDQ Oxidation von 1.00 g Hexaphenylbenzol **127b** 1.56 g DDQ **52** benötigt, dessen Abfallprodukt (DDQH<sub>2</sub>, **53**) und nicht abreagiertes DDQ **52** im Anschluss an die

Reaktion von dem Produkt abgetrennt werden müssen. Zwar ist es möglich DDQH<sub>2</sub> **53** effizient unter chemischen oder elektrochemischen Bedingungen in einem separierten Prozess zu oxidieren, jedoch gestaltet sich die Isolation der Abfallprodukte in vielen Fällen als problematisch und die Oxidation ist mit einem zusätzlichen Kosten- und Arbeitsaufwand verbunden. Im Gegensatz wurde für die hier beschriebene elektrochemische DDQ-medierte oxidative Kupplung für die gleiche Menge an Hexaphenylbenzol **127b** eine Menge von 13 mg DDQ **52** verwendet, wodurch die Isolation des Hexabenzocoronens **128b** erheblich vereinfacht wurde. Der einzige Kritikpunkt bei der Elektrolyse bleibt in der Verwendung von großen Mengen an Leitsalz, welches den größten Kostenfaktor bei der Synthese ausmacht. Zwar ist die Abtrennung des Leitsalzes sehr einfach, ein Recycling des Leitsalzes gestaltet sich jedoch als sehr aufwendig. In den letzten Jahren wurden verschiedene recyclebare Leitsalze entwickelt, es existiert bisher jedoch keines, das sich ohne großen Aufwand aus Dichlormethan abtrennen und regenerieren lässt.

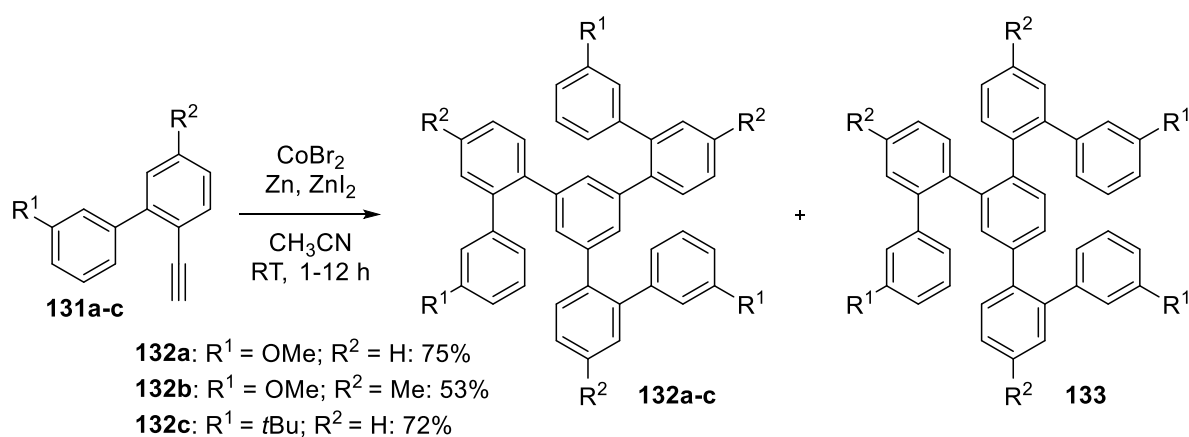
Im Anschluss an die erfolgreiche Elektrosynthese von Hexabenzocoronenen sollte eine Synthesesequenz zu Tris(biphenyl)benzol-Derivaten **132** als Startmaterial für die elektrochemische DDQ-medierte oxidative Kupplung, mit der das Substitutionsmuster dieser Verbindungsklasse einfacher variiert werden kann, entwickelt werden. Die Tris(biphenyl)benzole **132a-c** wurden in einer mehrstufigen Synthesesequenz aus den C3-substituierten Arylboronsäuren **121b/h** und C4-substituierten 2-Brombenzaldehyd-Derivaten **129a** und **129b** durch eine Palladium-katalysierte SUZUKI-Kreuzkupplung zu den entsprechenden Biphenylbenzaldehyden **130a-c** gefolgt von einer COREY-FUCHS-Reaktion zu den 2-Alkynyl-funktionalisierten Biphenylen **131a-c** in guten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt



**Schema 48:** Synthese von Alkin-substituierten Biphenylen **131a-c** mittels SUZUKI- und COREY-FUCHS-Reaktion.

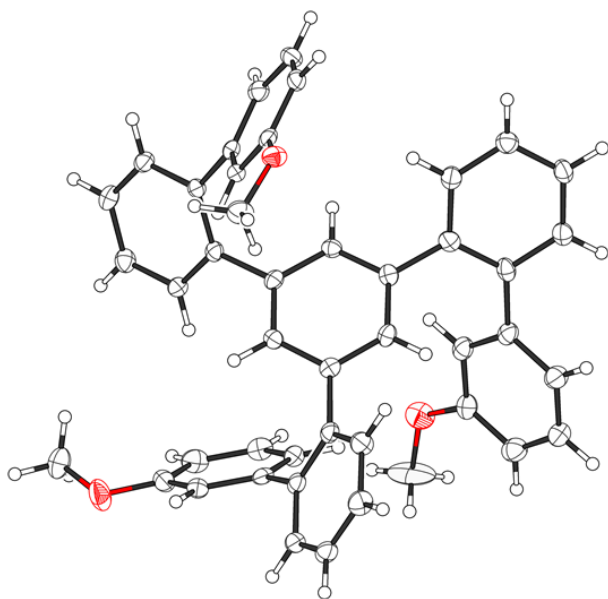
Die C2-Alkin-funktionalisierten Biphenyle **131a-c** wurden im Anschluss in der gleichen Kobalt-katalysierten [2+2+2]-Cyclotrimerisierung, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, umgesetzt. Anders als im vorherigen Kapitel beschrieben, führte diese [2+2+2]-

Cyclotrimerisierung nicht zu den erwarteten 1,2,4-Tris(biphenyl)benzolderivaten **133a-c**, sondern zu den 1,3,5-Tris(biphenyl)benzolderivaten **132a-c** als Hauptprodukt in guten Ausbeuten (Schema 49). Dieses Ergebnis war sehr überraschend, da vorrangegangene Arbeiten sowohl für terminale Alkine als auch für interne Alkyl-Aryl-substituierte Alkine unter gleichen Reaktionsbedingungen ausschließlich unsymmetrische 1,2,4-substituierte Benzolderivate erhalten wurden. Es ist wahrscheinlich, dass der hohe sterische Anspruch der 2-Alkinyl-substituierten Biphenyle **131a-c** zu der unerwarteten Regioselektivität führt. Somit konnte erstmalig, neben Lösungsmittel- und Ligand-Effekten,<sup>[21]</sup> ein Einfluss des Substrates auf die Regioselektivität der Kobalt-katalysierten Alkin-Cyclotrimerisierung beobachtet werden.



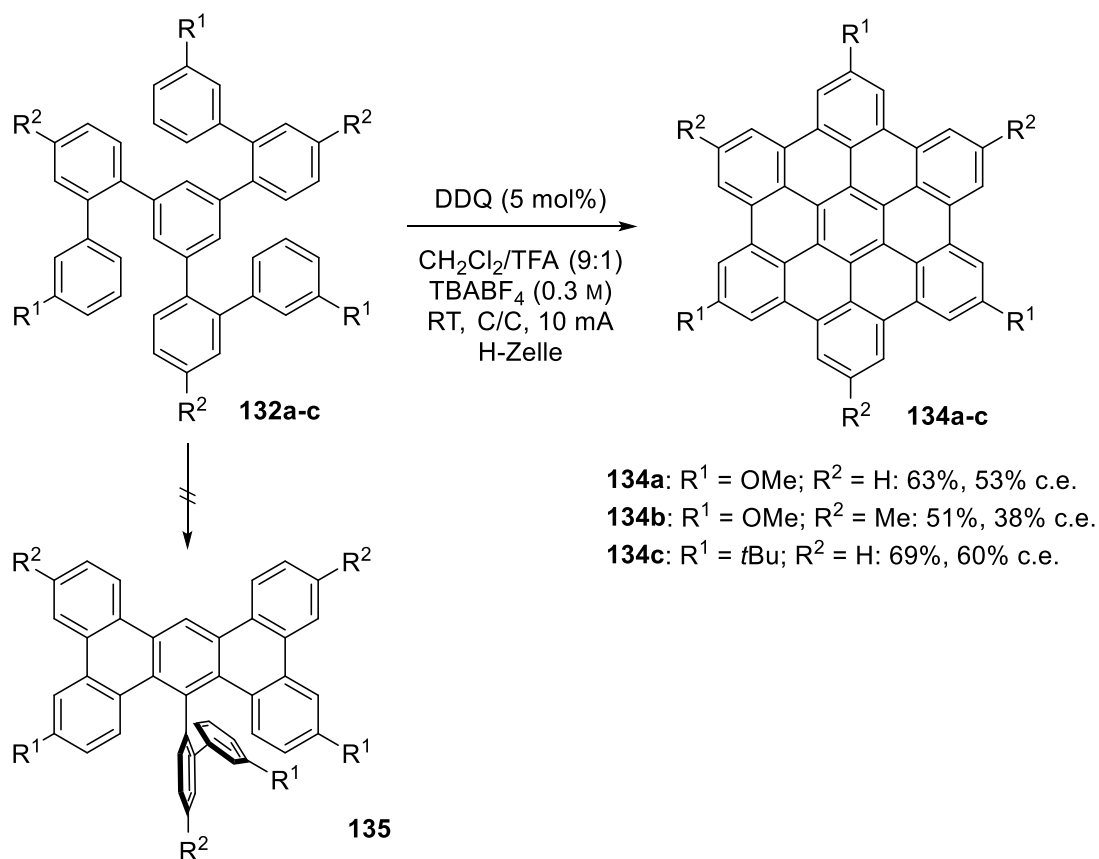
**Schema 49:** Kobalt-katalysierte [2+2+2]-Cyclotrimerisierung von Alkin-substituierten Biphenylen **131a-c**.

Im Fall des 1,3,5-Tris(biphenyl)benzolderivates **132a** konnte die Struktur neben der Routineanalytik ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR, IR, MS) zudem mittels Einkristallstrukturanalyse eindeutig identifiziert werden (Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Kristallstruktur von 1,3,5-Tris(biphenyl)benzolderivat **132a**.

Die 1,3,5-Tris(biphenyl)benzolderivate **132a-c** wurden im Anschluss in der elektrochemischen DDQ-medierten oxidativen Kupplung umgesetzt. Bei dieser Synthese waren zwei verschiedene Produkte denkbar: zum einen die Hexabenzocoronene **134a-c** und zum anderen die Biphenyl-substituierten Tetraphene **135** (Schema 50).<sup>[114]</sup>



**Schema 50:** Elektrochemische DDQ-medierte oxidative Kupplung von 1,3,5-Tris(biphenyl)benzolderivaten **132a-c**.

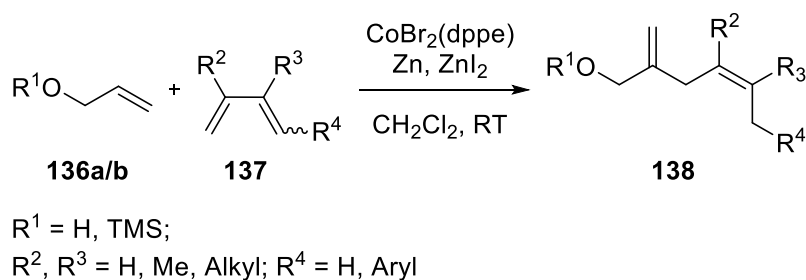
Bei der Elektrolyse wurden die Hexabenzocoronene **134a-c** in moderaten Ausbeuten von 51-69% in guten Stromausbeuten erhalten. Es konnte kein Biphenyl-substituierten Tetraphene **135** als Produkt sauber isoliert und identifiziert werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass Biphenyl-substituierte Tetraphene **135** als Minderisomere gebildet und während der Umkristallisation oder säulenchromatographischen Aufarbeitung abgetrennt wurden. Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle sagen, dass die entsprechenden Hexabenzocoronene **134a-c** über eine vierstufige Synthesesequenz in einer effizienten direkten und atomökonomischen Methode erhalten wurden.

### 3.3. Elektrochemische Veretherung von 1,4-Dienolen

#### 3.3.1. Kobalt-katalysierte 1,4-Hydrovinylierung zur Darstellung von 1,4-Dienolen

Wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, wurde im Rahmen dieses Projektes die Cyclisierung von 1,4-Dienolen **138** durch elektrochemisch generierte Elektrophile zu Tetrahydrofuran- und Pyran-Derivaten **144/145** und **149** mit *exo*-cyclischen Doppelbindungen untersucht (siehe Kapitel 3.3.2 und 3.3.3). Die erhaltenen Verbindungen sind daher interessant, dass sie Substrukturen in Naturstoffen, Pestiziden und Medikamenten sind<sup>[82a,115]</sup> oder als Vorläufer für andere Naturstoffklassen wie  $\alpha$ -Methylen- $\gamma$ -butyrolactone<sup>[116]</sup> und  $\gamma$ -Hydroxy- $\alpha$ -Ketosäuren dienen.<sup>[117]</sup>

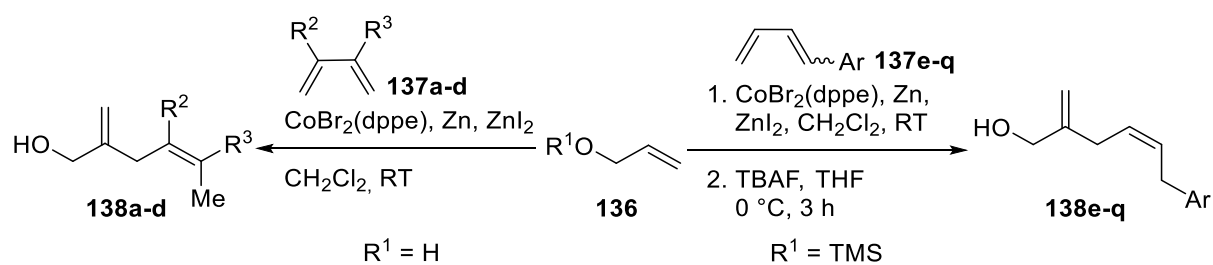
Im Vorfeld der Untersuchungen musste hierfür zunächst ein Protokoll für die effiziente Synthese der 1,4-Dienole **138** ausgearbeitet werden. Als besonders geeignet stellte sich die im Arbeitskreis HILT entwickelte Kobalt-katalysierte 1,4-Hydrovinylierung zwischen Allylalkohol **136a** oder Allyloxytrimethylsilan (**136b**) und unterschiedlich substituierten Buta-1,3-dienen **137** unter den für die Reaktion typischen Standardbedingungen heraus, da sie einen direkten und atomökonomischen Zugang zu der Zielverbindung ermöglicht (Schema 51).<sup>[98b]</sup>



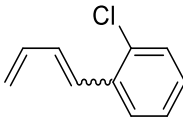
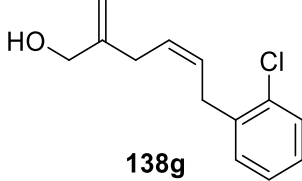
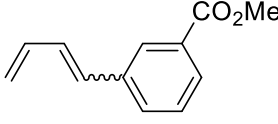
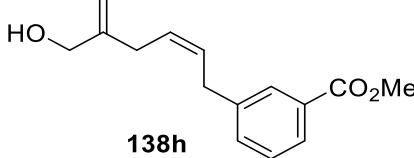
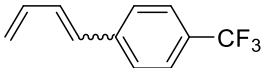
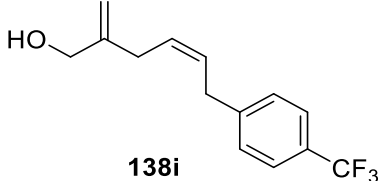
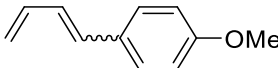
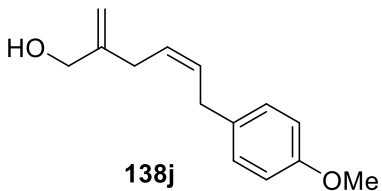
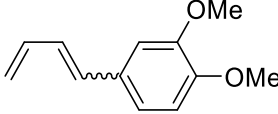
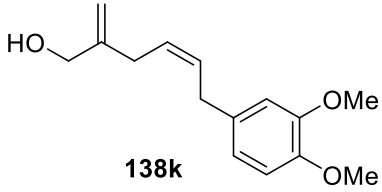
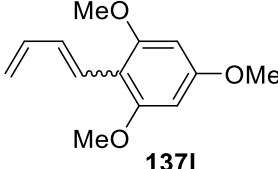
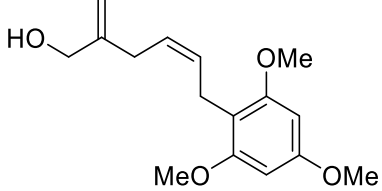
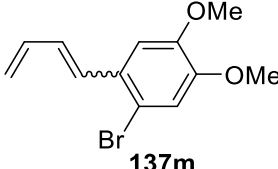
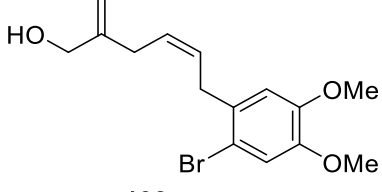
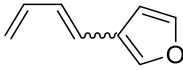
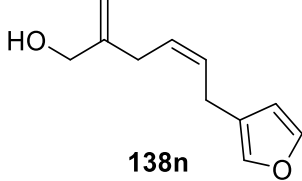
**Schema 51:** Kobalt-katalysierte 1,4-Hydrovinylierung zur Synthese von 1,4-Dienolen **138**.

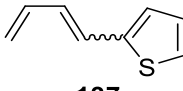
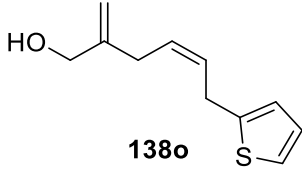
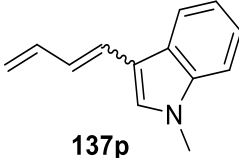
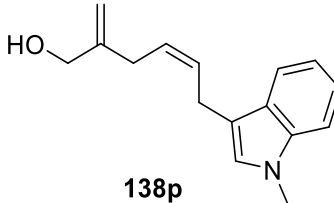
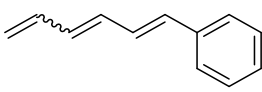
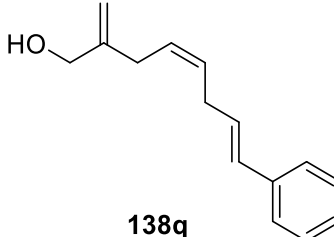
Der aktive Kobalt-Katalysator wurde bei der Reaktion *in situ* aus dem Präkatalysator  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (5-10 mol%), dem Reduktionsmittel Zinkpulver (10-20%) und der LEWIS-Säure Zinkiodid (10-20%) in Dichlormethan gebildet (siehe Kapitel 1.1, Schema 12). Die Allylalkohol-Komponente **136** (1.2-1.5 eq) wurde gegenüber den Buta-1,3-dienen **137** im Überschuss eingesetzt. Im Folgenden wurden unterschiedlich substituierte Buta-1,3-diene **137** mit Allylalkohol **136a** oder Allyloxytrimethylsilan (**136b**) in der Kobalt-katalysierten 1,4-Hydrovinylierung umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.



**Tabelle 13:** Kobalt-katalysierte 1,4-Hydrovinylierung zur Synthese der 1,4-Dienole **138a-q**.

Nr.	1,3-Dien <b>137a-q</b>	1,4-Dienole <b>138a-q</b>	<i>t</i>	Ausbeute
1	 <b>137a</b>	 <b>138a</b>	22 h	91% <sup>a)</sup>
2	 <b>137b</b>	 <b>138b</b>	6 h	90% <sup>a)</sup>
3	 <b>137c</b>	 <b>138c</b>	8 h	89% <sup>a)</sup> <b>138c:138c'</b> 79:21 <sup>b)</sup>
		 <b>138c'</b>		
4	 <b>137d</b>	 <b>138d</b>	14 h	76% <sup>a)</sup> <b>138d:138d'</b> 90:10 <sup>b)</sup>
		 <b>138d'</b>		
5	 <b>137e</b>	 <b>138e</b>	14 h	60% <sup>c,d)</sup>
6	 <b>137f</b>	 <b>138f</b>	14 h	71% <sup>c)</sup>

7	 <b>137g</b>	 <b>138g</b>	14 h	81% <sup>c)</sup>
8	 <b>137h</b>	 <b>138h</b>	16 h	51% <sup>c)</sup>
9	 <b>137i</b>	 <b>138i</b>	20 h	69%
10	 <b>137j</b>	 <b>138j</b>	14 h	87% <sup>c)</sup>
11	 <b>137k</b>	 <b>138k</b>	15 h	67% <sup>c)</sup>
12	 <b>137l</b>	 <b>138l</b>	13 h	64% <sup>c)</sup>
13	 <b>137m</b>	 <b>138m</b>	32 h	60% <sup>c)</sup>
14	 <b>137n</b>	 <b>138n</b>	13 h	59% <sup>c)</sup>

15			13 h	87% <sup>c)</sup>
16			17 h	41% <sup>c)</sup>
17			14 h	56% <sup>c,e)</sup>

a) *Reaktionsbedingungen:* CoBr<sub>2</sub>(dppe) (5-10 mol%), Zinkpulver (10-20 mol%), Zinkiodid (10-20 mol%), Allylalkohol **136a** (1.2-1.5 eq), Buta-1,3-dien **137a-d** (1.0 eq), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT. b) Die Verhältnisse der Isomere wurde mittels Integration geeigneter Signale aus den <sup>1</sup>H-NMR Spektren oder GC-Spektren der Reaktionslösungen und isolierter Produkte erhalten. c) *Reaktionsbedingungen:* CoBr<sub>2</sub>(dppe) (5-10 mol%), Zinkpulver (10-20 mol%), Zinkiodid (10-20 mol%), Allyloxytrimethylsilan **136b** (1.2 eq), Buta-1,3-dien **137e-q** (1.0 eq), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL/mmol), RT. TBAF (1 M in THF, 1.1 eq), THF, 0 °C, 3 h. d) Ansatzgröße: 5.65 g (30.0 mmol). e) Als Nebenprodukt wurde Biphenyl (190 mg, 1.23 mmol, 41%) erhalten.

Besonders bei dem verwendeten Katalysatorsystem ist, dass die C–C-Bindungsknüpfung hoch regiospezifisch zwischen dem internen Kohlenstoff der Doppelbindung des Alkens (C2) und des C4-Kohlenstoffes des Buta-1,3-diens stattfindet. Zudem wurde die interne Doppelbindung ausschließlich in einer Z-Konfiguration erhalten. Als Grund hierfür wird ein Kobaltacyclus als Schlüsselintermediat im Reaktionsmechanismus postuliert, wodurch die Doppelbindung, welche aus dem Buta-1,3-dien stammt, eine Z-Konfiguration annimmt.<sup>[98h]</sup> Die beiden genannten Faktoren führen dazu, dass die 1,4-Dienole **138** mit sehr hoher Regio- und Diastereoselektivität erhalten wurden.

Die Umsetzung von Allylalkohol (**136a**) mit in C2- und C3-Position substituierten Buta-1,3-dienen **137a-d** lieferte die entsprechenden Methyl- und Alkyl-substituierten 1,4-Dienole **138a-d** in guten bis sehr guten Ausbeuten von 76-91% (Tabelle 13, Einträge 1-4). Bei den Umsetzungen von Isopren (**137c**) und Myrcen (**137d**) kam es zur Bildung von nicht voneinander trennbaren Regioisomeren, bei denen das Hauptisomer aus der C–C-Bindungsknüpfung zwischen dem Alken und der C4-Positon des Buta-1,3-diens und das Minderisomer aus der C–C-Bindungsknüpfung zwischen dem Alken und der C1-Positon des Buta-1,3-diens resultierte. Die Regioisomerverhältnisse waren für Isopren mit **138c**:**138c'** = 79:21 und für Myrcen mit **138d**:**138d'** = 90:10 akzeptabel (Einträge 3 und 4).

Im Gegensatz hierzu führten die Umsetzungen der in C1-Position Aryl-substituierten Buta-1,3-diene **137e-p** zu den entsprechenden in C6-Position Aryl-substituierten 1,4-Dienolen **138e-p** in absoluter Regiokontrolle (Einträge 5-16). Die Aryl-substituierten Buta-1,3-diene **137e-p** wurden hierfür über eine WITTIG-Reaktion aus den entsprechenden aromatischen Aldehyden hergestellt.<sup>[98d]</sup> Anstelle von Allylalkohol (**136a**) wurde bei diesen Reaktionen Allyloxytrimethylsilan (**136b**) verwendet, da die Verwendung von Allylalkohol (**136a**) zu signifikant niedrigeren Ausbeuten (~30%) und unvollständigen Umsätzen führte. Nachfolgend wurde die TMS-Gruppe unter Verwendung von 1 M TBAF-Lösung abgespalten. Es galt darauf zu achten, dass die Desilylierung bei einer Temperatur von 0 °C durchgeführt und die Reaktionszeit möglichst kurz gehalten wurde. Zudem war es nötig, das Produktgemisch direkt nach beendeter Reaktion wässrig aufzuarbeiten und das Rohprodukt säulenchromatographisch zu reinigen, da sonst eine teilweise Isomerisierung der internen Z-Doppelbindung in Konjugation mit dem Aromaten stattfand. Die Isomerisierung der Z-Doppelbindung stellte dabei den größten Ausbeuteverlust bei der Reaktionsequenz dar. Die Verwendung von anderen Reagenzien (HF·Py, 1 M HCl<sub>aq</sub>, Zitronensäure/THF/H<sub>2</sub>O 3:1:1) zur Abspaltung der TMS-Gruppe führte jedoch zu keiner Verbesserung der Ausbeuten und auch die Wahl anderer Alkohol-Schutzgruppen gestaltete sich als schwierig, da die 1,4-Dienole **138** labil gegenüber stark sauren oder basischen Reaktionsbedingungen sind.

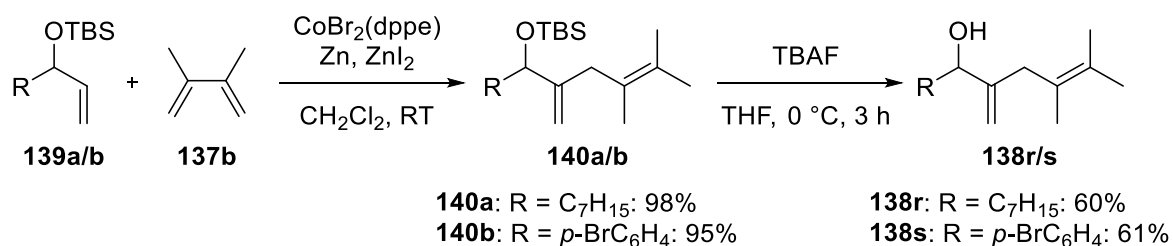
Dennoch konnten die Aryl-funktionalisierten 1,4-Dienole **138e-m** in akzeptablen bis guten Ausbeuten von 51-87% über diese Synthesesequenz erhalten werden. Die Kobalt-katalysierte 1,4-Hydrovinylisierung von Allyloxytrimethylsilan (**136b**) und Aryl-substituierten Buta-1,3-dienen **137e-m** tolerierte sowohl elektronen-neutrale als auch elektronen-reiche und elektronenarme Arene mit einer Vielzahl an funktionellen Gruppen, wie Halogeniden, Ethern, Estern, Methoxy- und Trifluormethylgruppen (Einträge 5-13).

Des Weiteren konnten auch verschiedene mit Heterocyclen substituierte Buta-1,3-diene **137n-p** erfolgreich in der Reaktion in akzeptablen bis guten Ausbeuten von 41-87% eingesetzt werden (Einträge 14-16). Besonders schwierig gestalteten sich hierbei die Synthesen der Furyl- und Thiophenyl-substituierten 1,4-Dienole **138n** und **138m**, da sich die Produkte bereits bei Raumtemperatur unter Sauerstoffatmosphäre langsam zersetzten und sich die Aufarbeitung der Rohprodukte dementsprechend erschwerte.

Angelehnt an die Arbeiten von ANASTASIA SCHMIDT zur Kobalt-katalysierten 3,6-Hydrovinylisierung von 1,3,5-Hexatrienen<sup>[118]</sup> wurde das 2,4,7-Trienol **138q** durch die Reaktion von Allyloxytrimethylsilan (**136b**) und (Hexa-1,3,5-trien-1-yl)benzol (**137q**)

dargestellt (Eintrag 17). Das Produkt wurde in einer akzeptablen Ausbeute von 56% erhalten. Als Hintergrundreaktion fand ein elektrocyclischer Ringschluss des 1,3,5-Triens **137q** zu 1,4-Dihydro-1,1'-biphenyl mit einer Ausbeute von 41% statt.

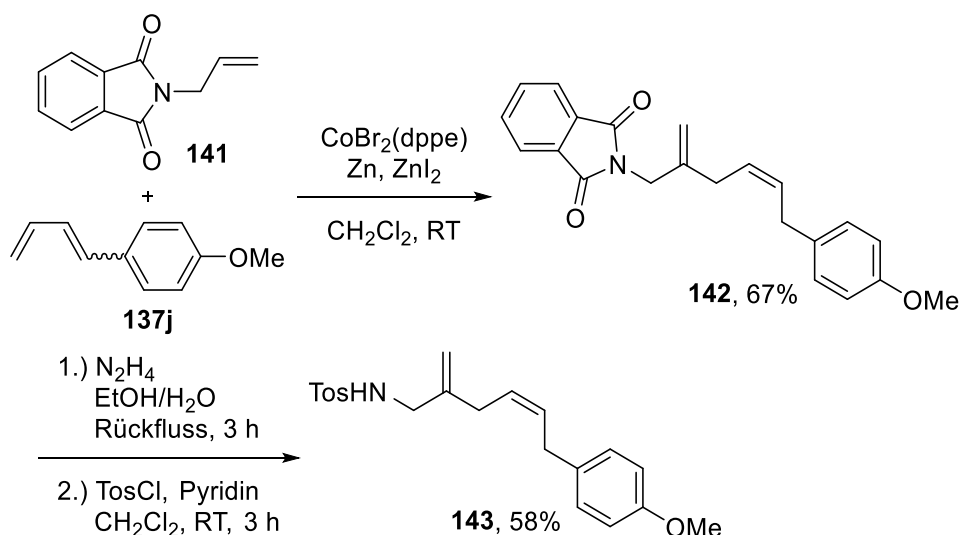
Des Weiteren wurden C1-substituierte 1,4-Dienole **138r/s** über die Synthesesequenz aus Kobalt-katalysierter 1,4-Hydrovinylierung und Desilylierung mit TBAF dargestellt (Schema 52).



**Schema 52:** Synthese der 1,4-Dienole **138r/s** mit sekundärer Alkohol-Funktionalität.

Die C1-substituierten Alkene **139a/b** wurden durch eine GRIGNARD-Reaktion zwischen dem entsprechenden aliphatischen und aromatischen Aldehyden und Vinylmagnesiumbromid hergestellt und der Alkohol im Anschluss mit TBSCl geschützt. Wie auch in den vorangegangenen Synthesen war die Schützung des Alkohols nötig, um einen vollständigen Umsatz bei der Kobalt-katalysierten Reaktion zu gewährleisten. Die Kobalt-katalysierte 1,4-Hydrovinylierung zwischen den geschützten C1-substituierten Allylalkoholen **139a/b** und 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**137b**) lieferten die geschützten C1-substituierten 1,4-Dienole **140a/b** in exzellenten Ausbeuten von 95% und 98%. Nach der Abspaltung der TBS-Schutzgruppe mit 1 M TBAF-Lösung wurden die C1-substituierten 1,4-Dienole **138r/s** in einer akzeptablen Ausbeute erhalten. Wie auch bei den anderen Reaktionen kam es hierbei zu einer Isomerisierung der terminalen Doppelbindung in Konjugation mit dem Alkohol, wodurch als Nebenprodukt das entsprechenden 2,5-Enon erhalten wurden.

Neben den 1,4-Dienolen wurde zudem ein Sulfamid-funktionalisiertes 1,4-Dien **143** für die nachfolgenden elektrochemischen Untersuchungen hergestellt. Hierfür wurde *N*-Allylphthalimid (**141**) mit dem Aryl-substituierten Buta-1,3-dien **137j** in der Kobalt-katalysierten 1,4-Hydrovinylierung umgesetzt (Schema 53). Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 67% erhalten werden. Im Anschluss wurde das Phthalimid durch Hydrazin abgespalten und das daraus resultierende primäre Amin wurde nach der Extraktion der Reaktionslösung direkt mit *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (TosCl) zu dem Sulfonamid-funktionalisierten 1,4-Dien **143** in einer Ausbeute von 58% über 2 Stufen umgesetzt.



**Schema 53:** Synthesesequenz zur Darstellung des Sulfonamid-funktionalisierten 1,4-Diens **143**.

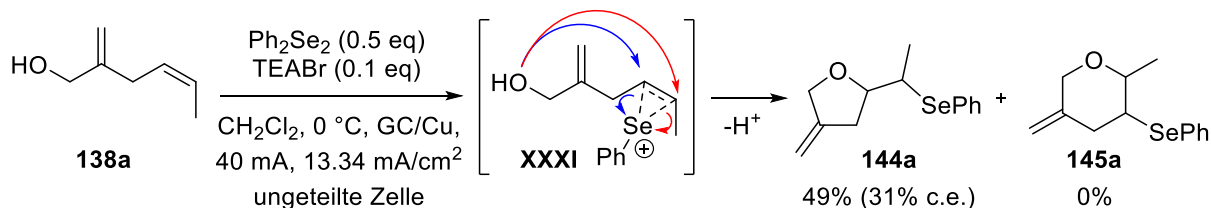
Diese Ergebnisse demonstrieren, dass die Kobalt-katalysierte 1,4-Hydrovinylierung eine nützliche, milde und atomökonomische Methode für die zielgerichtete Synthese von 1,4-Dienolen und dessen Derivaten ist.

### 3.3.2. Seleniumionen vermittelte Veretherung von 1,4-Dienolen

Um ein besseres Verständnis für das Verhalten der 1,4-Dienole **138** unter elektrochemischen Reaktionsbedingungen zu bekommen, wurden diese zunächst mittels eines literaturbekannten Protokolls zur elektrochemischen Seleniumionen vermittelten Veretherung nach MIHAILOVIĆ *et al.* umgesetzt (für den Mechanismus der Reaktion, siehe Kapitel 1.4, Schema 33).<sup>[77]</sup> Als Testsubstrat wurde (*Z*)-2-Methylenhex-4-en-1-ol (**138a**) verwendet, da dieses strukturelle Ähnlichkeiten des bereits in der Literatur verwendeten (*Z*)-Hex-4-en-1-ol aufweist. Im Fall des 1,4-Dienols **138a** kann die Cyclisierung zu einer Vielzahl an Produkten führen. So kann das *in situ* gebildete Phenylseleniumion zum einen mit der terminalen 1,1-disubstituierten Doppelbindung reagieren, was zur Bildung von Oxiran- und Oxetan-Derivaten führen würde, zum anderen kann die Reaktion mit der *Z*-Doppelbindung zur Bildung von Tetrahydrofuran- und Pyran-Derivaten **144a/145a** führen. Auf Grund der Ringgröße sollten die Tetrahydrofuran- und Pyran-Derivate **144a/145a**, welche über 5-*exo-trig*- und 6-*endo-trig*-Cyclisierungen gebildet werden, gegenüber den Oxiran und Oxetan-Derivaten bevorzugt erhalten werden.<sup>[119]</sup>

Für die Seleniumionen vermittelte Veretherung von 1,4-Dienol **138a** (1.0 eq) wurde dieses zusammen mit Diphenyldiselenid (0.5 eq) und TEABr (0.1 eq) in Dichlormethan in einer

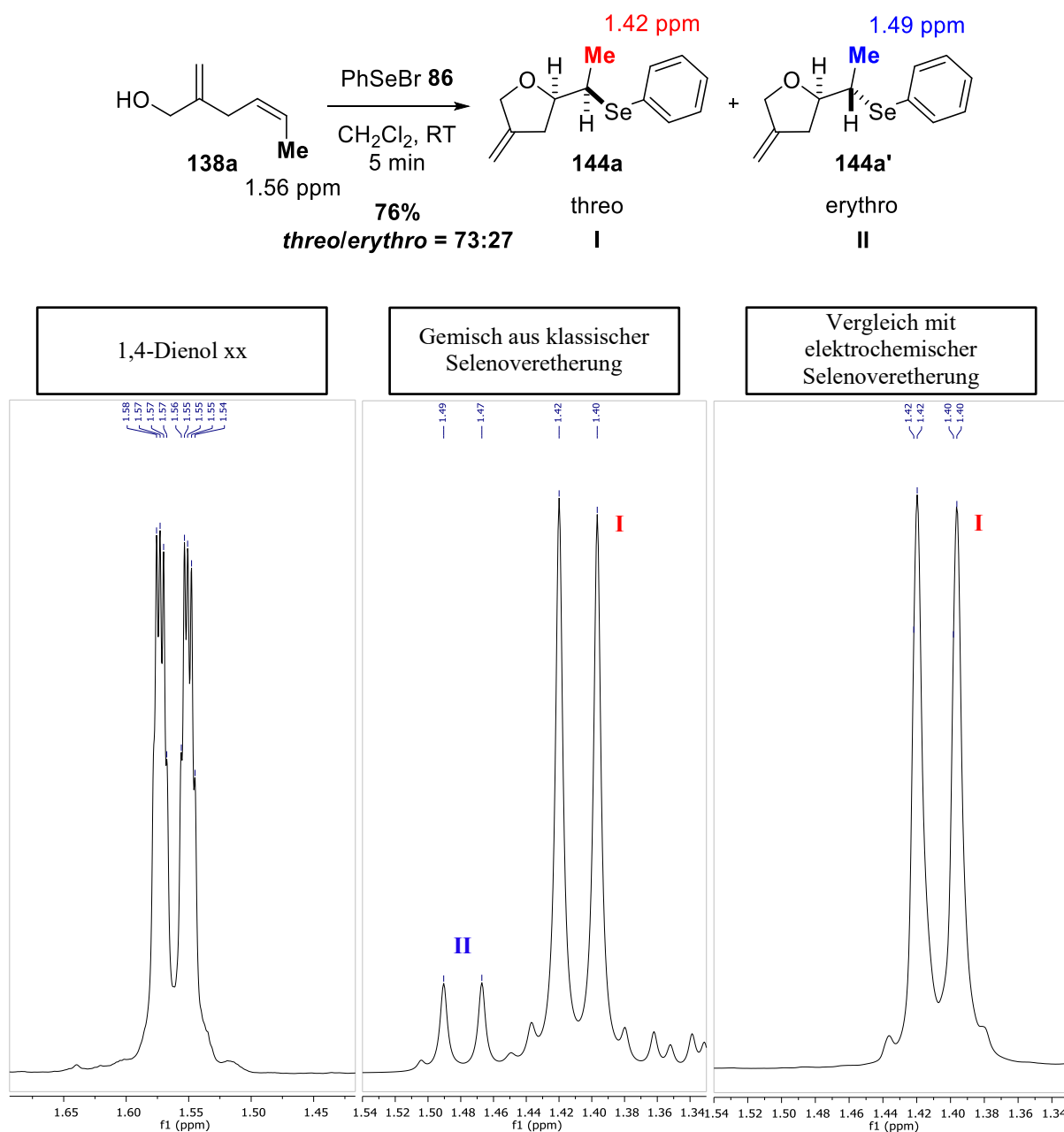
ungeteilten Zelle an einer glasartigen Kohlenstoff-Anode und Kupferblech-Kathode bei einer konstanten Stromstärke von 40 mA ( $13.34 \text{ mA/cm}^2$ ) elektrolysiert (Schema 54).<sup>[77b]</sup>



**Schema 54:** Elektrochemische Seleniumionen vermittelte Veretherung von 1,4-Dienol **138a** nach einer Methode von MIHAILOVIĆ *et al.*

Das Tetrahydrofuran **144a** wurde bei der Elektrolyse als einziges Regioisomer und in diastereomer-reiner Form in einer Ausbeute von 49% und einer Stromausbeute von 31% erhalten. Als Nebenprodukt wurde (*Z*)-2-Methylenehex-4-enal, dass durch Oxidation des Alkohols gebildet wurde, mittels GC- und GC-MS Analyse in einer Ausbeute von 32% (relativ zu Mesitylen als interner Standard) erhalten. Weitere Nebenprodukte, beispielsweise intermolekulare Kupplungsprodukte mit Bromidionen oder Oxiran- und Oxetan-Derivate, konnten nicht identifiziert werden. Es war jedoch nicht möglich aus den NMR-spektroskopischen Daten zu ermitteln, um welches Diastereomer, *erythro* oder *threo*, es sich bei dem Tetrahydrofuran **144a** handelt.

Für die Bestimmung der relativen Konfiguration wurde das 1,4-Dienol **138a** in Dichlormethan mit einer stöchiometrischen Menge an Phenylselenenylbromid **86** nach einer Methode von BUGARČIĆ umgesetzt. Dieser beschrieb in seinen Untersuchungen zur Regio- und Diastereoselektivität von Phenylselenenyl-vermittelten Veretherungen, dass zunächst das kinetische *erythro*-Produkt **144a'** gebildet wird und nach bereits kurzer Reaktionszeit in Lösung zu dem thermodynamisch stabileren *threo*-Produkt **144a** isomerisiert. Als Referenz wurde die chemische Verschiebung (ppm) der terminalen Methylgruppe verwendet (Abbildung 14). Für die Methylgruppe des 1,4-Dienols **138a** wurde ein Multiplett bei 1.59–1.53 ppm beobachtet. Bei der Phenylselenenylbromid-vermittelten Synthese wurde ein Gemisch aus *threo*- und *erythro*-Tetrahydrofuran **144a/144a'** erhalten, welches durch die beiden Dubletts bei 1.48 ppm und 1.41 ppm für die terminale Methylgruppe unterschieden werden konnte. Wurde das Gemisch jedoch nicht nach 5 min aufgearbeitet, sondern für 30 min gerührt, konnte beim wiederholtem Messen des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums beobachtet werden, dass das Dublett für das *erythro*-Produkt **144a'** nahezu vollständig verschwunden war und nur noch das Dublett für das *threo*-Produkt **144a** beobachtet wurde. Analog hierzu wurde auch im Fall der elektrochemischen Selenoveretherung ausschließlich das *threo*-Produkt **144a** beobachtet.



**Abbildung 14:** Vergleich der Diastereoselektivität bei der klassischen und elektrochemischen Seleniumionen vermittelten Veretherung mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie (600 MHz) von a) 1,4-Dienol **138a**; b) einem Gemisch aus *threo*- und *erythro* Tetrahydrofuran **144a** und **144a'** nach 5 min Reaktionszeit; c) des *threo*-Tetrahydrofurans **144a** aus der elektrochemischen Seleniumionen vermittelten Veretherung von **138a**.

Diese Ergebnisse decken sich mit den von BUGARČIĆ beschriebenen Untersuchungen zur Synthese und Isomerisierung von Selenoethern. Des Weiteren war es im späteren Verlauf der Untersuchungen für die Iodonium-vermittelten Untersuchungen möglich, eine Kristallstruktur zu erhalten, welche die Bildung des *threo*-Produkts **144a** als einziges Diastereomer nochmals bekräftigte (siehe Kapitel 3.3.3.2).



### 3.3.2.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen der Seleniumionen-vermittelten Veretherung von 1,4-Dienolen

Aufbauend auf den vorangegangenen Ergebnissen wurde versucht in einem Screening die optimalen Reaktionsbedingungen für die elektrochemische Seleniumionen vermittelte Veretherung von 1,4-Dienolen **138** zu ermitteln. In einer ersten Versuchsreihe wurden hierfür verschiedene Lösungsmittel (Tabelle 14, Einträge 1-6) und Stromstärken bzw. Stromdichten (Einträge 7-10) untersucht. Als Testsubstrat wurde abermals (Z)-2-Methylenhex-4-en-1-ol (**138a**) in Kombination aus Phenyldiselenid (0.5 eq) und TEABr (0.1 eq) verwendet. Die Elektrolyse wurde bei Raumtemperatur in einer ungeteilten Elektrolysezelle, ausgestattet mit einer glasartigen Kohlenstoff-Anode und einer Kupferblech-Kathode (jeweils 25 mm x 0.6 mm) durchgeführt. Die Ausbeuten wurden mittels GC-Analyse relativ zum verwendeten internen Standard Mesitylen bestimmt.

**Tabelle 14:** Einfluss des Lösungsmittels und der Stromstärke/Stromdichte auf die elektrochemische Seleniumionen-vermittelte Veretherung von 1,4-Dienol **138a**.



Nr.	Lösungsmittel	Stromstärke (Stromdichte)	Ausbeute <sup>a,b)</sup> / (c.e.) <sup>c)</sup>
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40 mA (26.68 mA/cm <sup>2</sup> )	49% (31%)
2	DMSO	40 mA (26.68 mA/cm <sup>2</sup> )	41% (24%)
3	MeOH	40 mA (26.68 mA/cm <sup>2</sup> )	61% (52%)
4	CH <sub>3</sub> CN	40 mA (26.68 mA/cm <sup>2</sup> )	69% (58%)
5	MeOH/H <sub>2</sub> O (10:1)	40 mA (26.68 mA/cm <sup>2</sup> )	60% (49%)
6	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (10:1)	40 mA (26.68 mA/cm <sup>2</sup> )	69% (59%)
7	CH <sub>3</sub> CN	100 mA (66.70 mA/cm <sup>2</sup> )	17% (11%)
8	CH <sub>3</sub> CN	20 mA (13.34 mA/cm <sup>2</sup> )	75% (66%)
9	CH <sub>3</sub> CN	10 mA (6.67 mA/cm <sup>2</sup> )	85% (77%)
10	CH <sub>3</sub> CN	5 mA (3.34 mA/cm <sup>2</sup> )	84% (75%)

a) *Reaktionsbedingungen:* 1,4-Dienol **138a** (0.50 mmol, 1.0 eq), Ph<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (0.25 mmol, 0.5 eq), TEABr (0.05 mmol, 0.1 eq), Lösungsmittel (10 mL), RT, ungeteilte Zelle, GC/Cu, variable Stromstärke/Stromdichte. b) Die Ausbeuten wurden mittels GC-Analyse der Rohproduktlösungen, unter Verwendung von Mesitylen als interner Standard, bestimmt. c) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute.

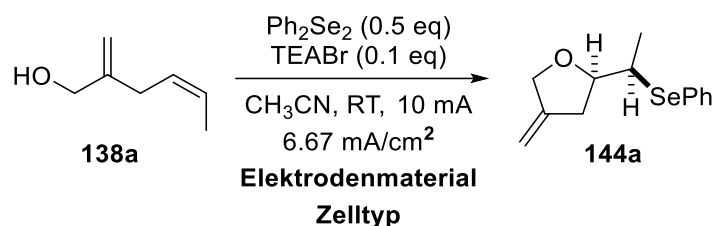
Wie bereits bei den ersten Untersuchungen zu der Reaktion lieferte die Umsetzung in Dichlormethan das Produkt **144a** in einer mäßigen Ausbeute und Stromausbeute (Eintrag 1). Ebenso wurde keine Verbesserung der Ausbeute bei der Verwendung von DMSO beobachtet und die Stromausbeute war im Vergleich zu Dichlormethan als Lösungsmittel noch geringer (Eintrag 2). Im Gegensatz hierzu resultierte die Verwendung von Methanol und Acetonitril in einer Steigerung der Ausbeute auf 61% und 69% und einer guten Stromausbeute von bis zu 58% (Einträge 3 und 4). Erwähnenswert ist, dass im Lösungsmittel enthaltenes Wasser keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion hatte. So wurden für Gemische aus Methanol oder Acetonitril mit dest. Wasser im Verhältnis 10:1 die gleichen Ausbeuten und Stromausbeuten erhalten (Einträge 5 und 6).

Im Folgenden wurde untersucht, welche Auswirkungen die verwendete Stromstärke bzw. Stromdichte auf die Reaktion hat. Dabei stellte sich heraus, dass je geringer die angelegte Stromstärke bzw. Stromdichte war, desto höher waren die Ausbeuten und Stromausbeuten. So wurde bei der Elektrolyse mit 100 mA ( $66.7 \text{ mA/cm}^2$ ) eine sehr schlechte Ausbeute und Stromausbeute erhalten (Eintrag 7). Die Reduktion der Stromstärke auf 20 mA ( $13.34 \text{ mA/cm}^2$ ) hingegen sorgte bereits für eine Erhöhung der Ausbeute und Stromausbeute gegenüber den in der bisherigen Optimierung verwendeten 40 mA (Eintrag 8). Dieser Trend setzte sich bei der Elektrolyse mit 10 mA fort. Hierbei wurden die bisher besten Ergebnisse für die Ausbeute und die Stromausbeute erhalten (Eintrag 9). Eine weitere Reduktion der Stromstärke/Stromdichte führte jedoch zu keiner signifikanten Verbesserung, sowohl die Ausbeute als auch Stromausbeute blieben annähernd gleich (Eintrag 10).

Als Nächstes wurden Untersuchungen zu dem Einfluss des Anodenmaterials (jeweils 25 mm x 0.6 mm) und des Zellaufbaus auf die Reaktion gemacht. Als Kathodenmaterial wurde in allen Reaktionen Platinblech verwendet (Tabelle 15).

Die Verwendung von Platinelektroden resultierte in der gleichen Ausbeute und Stromausbeute, wie des zuvor verwendeten GC-Elektrodenmaterials (Eintrag 1). Es wurden jedoch weniger Nebenprodukte bei der GC-MS- und DC-Analyse der Reaktionslösung beobachtet, was die Aufarbeitung der Reaktion vereinfachte. Ein wenig geringer fielen die Ausbeute und Stromausbeute bei der Verwendung von Bor-dotierten Diamandelektroden (BDD) aus (Eintrag 2). Wurden Graphit oder Graphit-Flies als Elektrodenmaterial in der Elektrolyse verwendet, so wurden schlechte Ergebnisse erzielt (Einträge 3 und 4). Im Fall von Graphit zersetzte sich das Elektrodenmaterial während der Reaktion, sodass diese abgebrochen werden musste, bevor ein vollständiger Umsatz verzeichnet wurde.

**Tabelle 15:** Variation des Elektrodenmaterials und des Zelltyps auf die elektrochemische Seleniumionen-vermittelte Cyclisierung von 1,4-Dienol **138a**.



Nr.	Elektrodenmaterial	Zelltyp	Ausbeute <sup>a,b)</sup> / (c.e.) <sup>c)</sup>
1	Pt-Blech	ungeteilte Zelle	86% (79%)
2	BDD	ungeteilte Zelle	76% (61%)
3	Graphit	ungeteilte Zelle	(Zersetzung des Anodenmaterials)
4	Graphit Flies	ungeteilte Zelle	41% (28%)
5	Pt-Blech	H-Zelle	85% (80%) <sup>d)</sup>

a) *Reaktionsbedingungen:* 1,4-Dienol **138a** (0.50 mmol, 1.0 eq),  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$  (0.25 mmol, 0.5 eq),  $\text{TEABr}$  (0.05 mmol, 0.1 eq),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 mL), RT, Zelltyp, Anodenmaterial/Pt, 10 mA,  $6.67 \text{ mA/cm}^2$ . b) Die Ausbeuten wurden mittels GC-Analyse der Rohproduktlösungen, unter Verwendung von Mesitylen als interner Standard, bestimmt. c) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute. d) Zusätzlich zu  $\text{TEABr}$  wurde  $\text{TBABF}_4$  (0.3 M) als Leitsalz verwendet um eine geeignete Leitfähigkeit zu ermöglichen.

Auch die Verwendung einer geteilten Elektrolysezelle, durch die konkurrierende reduktive Prozesse mit den Substraten unterdrückt werden können, resultierte in keiner weiteren Steigerung der Ausbeute, sondern lieferte die gleichen Ergebnisse wie für die Elektrolyse in einer ungeteilten Elektrolysezelle (Eintrag 5).

Des Weiteren ist es erwähnenswert, dass keinerlei Additive, wie Basen oder Säuren, welche in der Literatur beschrieben werden, einen positiven Effekt auf den Reaktionsverlauf hatten. Dies mag an der Tatsache liegen, dass die 1,4-Dienole **138** selbst unter basischen oder sauren Reaktionsbedingungen nicht stabil sind. Zudem ist anzumerken, dass bei allen durchgeführten Reaktionen neben dem Produkt (*Z*)-2-Methylenhex-4-enal (9% unter optimierten Bedingungen), aus der direkten anodischen Oxidation des 1,4-Dienols **138a**, erhalten wurde.

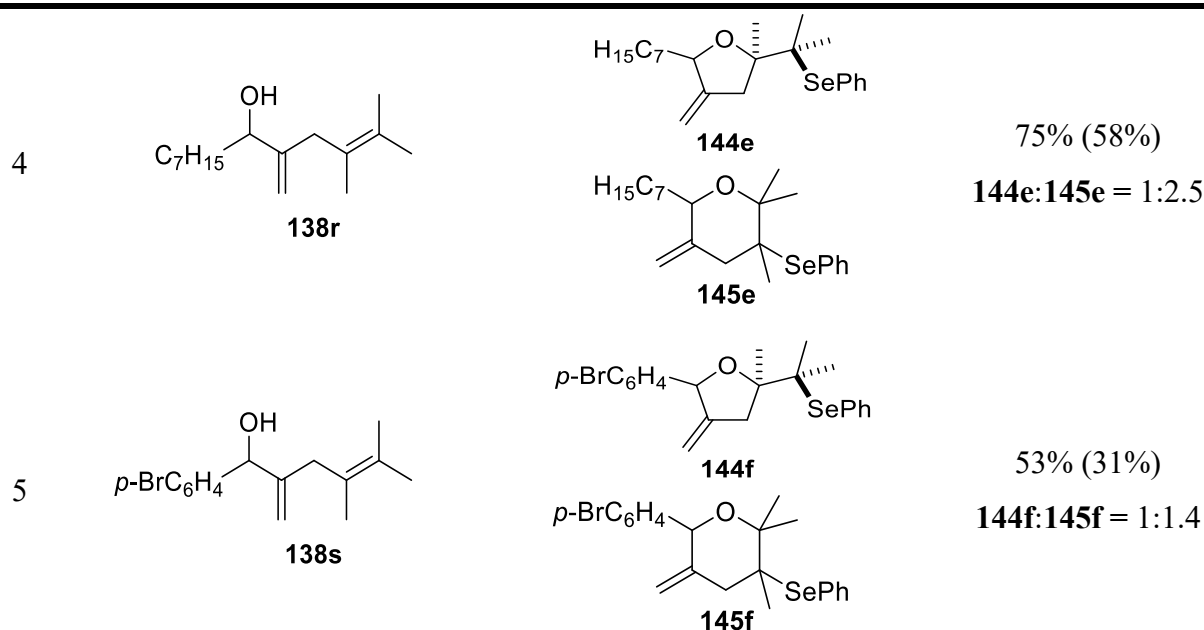
Zusammenfassend sind die optimalen Reaktionsbedingungen für die elektrochemische Seleniumionen vermittelte Veretherung: 1,4-Dienol **138** (1.0 eq), Diphenyldiselenid (0.5 eq),  $\text{TEABr}$  (0.1 eq) als Leitsalz und Redoxmediator, Acetonitril als Lösungsmittel in einer ungeteilten Elektrolysezelle mit Platinelektroden (25 mm x 0.6 mm) bei einer konstanten Stromstärke von 10 mA ( $6.67 \text{ mA/cm}^2$ ) bei Raumtemperatur.

### 3.3.2.2. Synthese der Phenylselenenyl-funktionalisierten Tetrahydrofurane und Pyrane

Basierend auf den vorangegangenen Ergebnissen sollte nun die Substratbreite der elektrochemischen Seleniumionen vermittelten Veretherung unter den optimierten Reaktionsbedingungen untersucht werden. Die Experimente wurden in Zusammenarbeit mit STEFFEN EMGE im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter meiner Betreuung durchgeführt.<sup>[120]</sup> In einer ersten Versuchsreihe hierzu wurden die unterschiedlich Methyl- und Alkyl-funktionalisierten 1,4-Dienole **138b-d** und **138r/s** eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

**Tabelle 16:** Elektrochemische Seleniumionen vermittelte Veretherung der 1,4-Dienole **138b-d** und **138r/s**.

Nr	1,4-Dienol <b>138b-d,r/s</b>	Produkte <b>144b-f</b> und <b>145b-f</b>	Ausbeute <sup>a,b)</sup> (c.e.) <sup>c)</sup>
1	 <b>138b</b>	 <b>144b</b> <b>145b</b>	<b>144b:</b> 46% <b>145b:</b> 47% (71%)
2	 <b>138c</b>	 <b>145c</b>	<b>145c:</b> 58%
	 <b>138c'</b>	 <b>144c</b> <b>144c'</b>	<b>144c/144c':</b> 10% (44%)
3	 <b>138d</b>	vollständiger Umsatz; ein komplexes Gemisch aus nicht identifizierbaren Produkten wurde erhalten	
	 <b>138d'</b>		



a) *Reaktionsbedingungen:* 1,4-Dienol **138b-d/r-s** (0.50 mmol, 1.0 eq),  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$  (0.25 mmol, 0.5 eq), TEABr (0.05 mmol, 0.1 eq),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 mL), RT, ungeteilte Zelle, Pt/Pt, 10 mA, 6.67 mA/cm<sup>2</sup>. b) Die Verhältnisse der Isomere wurden mittels Integration geeigneter Signale aus den <sup>1</sup>H-NMR Spektren oder GC-Spektren der Reaktionslösungen und isolierter Produkte erhalten. c) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute. d) Die Oxidation des Alkohols wurde als Nebenreaktion in allen Elektrolysen beobachtet (~ 10%).

Im Gegensatz zur Optimierung wurden bei den Seleniumionen vermittelten Veretherungen der anderen Methyl- und Alkyl-funktionalisierten 1,4-Dienole **138b-d** und **138r/s** nicht nur die Tetrahydrofuran-, sondern auch die Pyran-Derivate **144b-f** und **145b-f** erhalten. Die Selektivität des Ringschlusses war hierbei abhängig von den Substituenten der internen Doppelbindung und am C1-Kohlenstoff. Die Alkohol-Funktion griff hierbei an dem geringer substituierten Kohlenstoff an, welcher das kationische Intermediat schlechter stabilisierte.

Im Fall des 1,4-Dienols **138b** war eine Differenzierung der Regioselektivität nicht möglich, da durch die Tetramethyl-substituierte interne Doppelbindung das kationische Intermediat sowohl in der C4- als auch in der C5-Position gleichermaßen gut stabilisierte (Eintrag 1). Somit wurde ein 1:1-Gemisch aus Tetrahydrofuran **144b** und Pyran **145b** in einer sehr guten Gesamtausbeute von 93% und einer guten Stromausbeute von 71% erhalten. Die beiden Regioisomere ließen sich problemlos mittels Säulenchromatographie voneinander trennen.

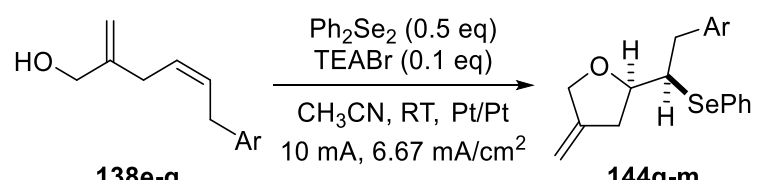
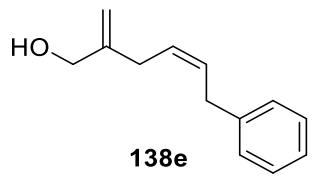
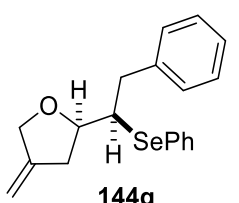
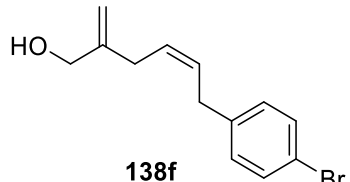
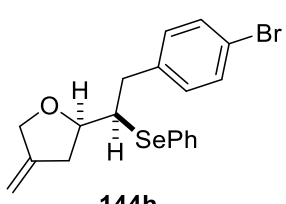
Bei der Verwendung des Gemisches aus den 1,4-Dienolen **138c** und **138c'** (**138c:138c'** = 79:21) reagierte das Hauptregioisomer **138c** vollständig zum Pyran **145c**, während die Umsetzung des Minderisomers **138c'** ein Gemisch aus den beiden Tetrahydrofuranen **144c** und **144c'** ergab (Eintrag 2). Auch hier konnte das Pyran **145c** problemlos von den Tetrahydrofuranen **144c** und **144c'** abgetrennt und in einer guten Ausbeute und akzeptablen Gesamtstromausbeute erhalten werden.

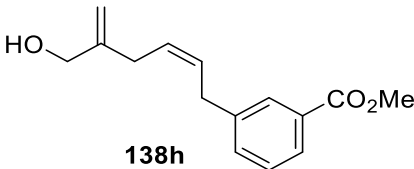
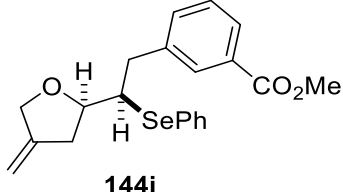
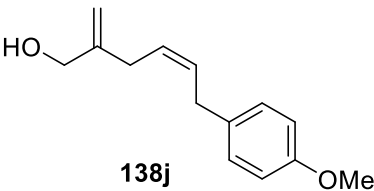
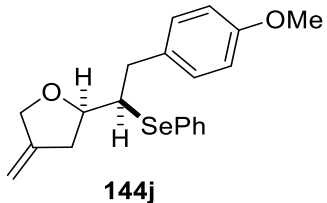
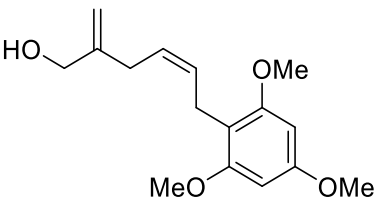
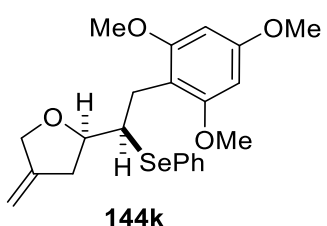
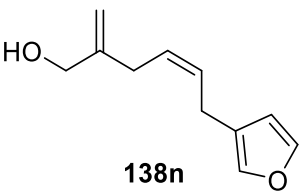
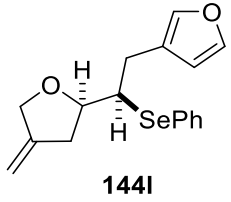
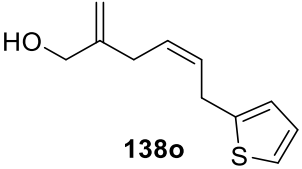
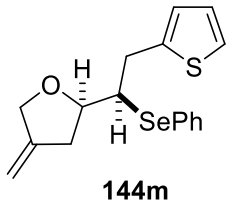
Im Gegensatz hierzu resultierte die Umsetzung des 1,4-Dienol-Gemisches **138d/138d'** (**138d:138d'** = 90:10) in einem Gemisch aus einer Vielzahl nicht eindeutig identifizierbarer Produkte (Eintrag 3). Die GC-MS-Analyse des Gemisches wies dabei 11 verschiedene Verbindungen mit der Produktmasse ( $m/z = 349$ ) auf und bei den einzelnen Fragmenten konnte zudem das Isotopenmuster des Selen beobachtet werden. Dies zeigte, dass eine Seleniumionen vermittelte Veretherung stattgefunden hatte, jedoch vollkommen unselektiv verlief.

Im Fall der C1-funktionalisierten 1,4-Dienole **138r** und **138s** fand eine geringe Bevorzugung der Pyrane **145e/f** gegenüber den Tetrahydrofuranen **144e/f** statt (Einträge 4 und 5). Die Produktgemische wurden hierbei in akzeptablen bis guten Ausbeuten und Stromausbeuten erhalten. Im Fall des Produktgemisches aus **144e** und **145e** war eine säulenchromatographische Trennung der Regioisomere nicht möglich. Zudem konnte die relative Konfiguration der einzelnen Substituenten bei den Tetrahydrofuranen **144e/f** und Pyranen **145e/f** nicht eindeutig bestimmt werden.

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurden verschiedene C6-Aryl-substituierten 1,4-Dienole **138e-q** unter den gleichen Reaktionsbedingungen in der elektrochemischen Seleniumionen vermittelten Veretherung eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 und Abbildung 15 zusammengefasst.

**Tabelle 17:** Elektrochemische Selenoalkoxylierung von Aryl-substituierten 1,4-Dienolen **138e-q**.

			
Nr.	1,4-Dienol 138	Produkte 144g-m	Ausbeute <sup>a)</sup> (c.e.) <sup>b)</sup>
1	 <b>138e</b>	 <b>144g</b>	50% (42%)
2	 <b>138f</b>	 <b>144h</b>	82% (73%)

3	 <p><b>138h</b></p>	 <p><b>144i</b></p>	58% (21%)
4	 <p><b>138j</b></p>	 <p><b>144j</b></p>	68% (62%)
5	 <p><b>138l</b></p>	 <p><b>144k</b></p>	42% (17%)
6	 <p><b>138n</b></p>	 <p><b>144l</b></p>	90% (72%)
7	 <p><b>138o</b></p>	 <p><b>144m</b></p>	62% (27%)

a) *Reaktionsbedingungen*: 1,4-Dienol **138e-q** (0.50 mmol, 1.0 eq), Ph<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (0.25 mmol, 0.5 eq), TEABr (0.05 mmol, 0.1 eq), CH<sub>3</sub>CN (10 mL), RT, ungeteilte Zelle, Pt/Pt, 10 mA, 6.67 mA/cm<sup>2</sup>. b) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute. c) Die Oxidation des Alkohols wurde als Nebenreaktion in allen Elektrolysen beobachtet (~ 10%).

Die Umsetzungen der C<sub>6</sub>-Aryl-substituierten 1,4-Dienole **138e/f/h/j/l/n/o** ergaben die Tetrahydrofuran-Derivate **144g-m** als einziges Regioisomer und in diastereomer-reiner Form. Wie auch bei den vorangegangenen Reaktionen wurde auch bei diesen Umsetzungen die Oxidation der Alkohole der 1,4-Dienole **138** zu etwa 10% festgestellt. Zudem wurde beobachtet, dass bei zu langer Elektrolysezeit neben der Produktbildung die oxidative Eliminierung des Phenylselenenyl-Restes stattfand. Diese war jedoch langsamer als die Produktbildung, führte aber gleichermaßen wie die Oxidation des Alkohols zu Ausbeuteverlusten.

In der Reaktion wurden sowohl elektronenneutrale- als auch elektronenarme- und elektronenreiche- 1,4-Dienole **138e/f/h/j** in akzeptablen bis guten Ausbeuten und Stromausbeuten toleriert (Einträge 1-4). Ein genauer Trend für die jeweiligen erzielten Ausbeuten und Stromausbeuten konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Im Gegensatz hierzu wies das 2,4,6-Trimethoxyphenyl-substituierte 1,4-Dienol **138l** eine mäßige Ausbeute und schlechte Stromausbeute auf (Eintrag 5). Es ist denkbar, dass die Methoxy-Gruppen in der *ortho*-Position auf Grund ihres größeren sterischen Anspruches den Ringschluss behinderten.

Überraschend war zudem die erfolgreiche Synthese der labilen Furyl- und Thiophenyl-substituierten 1,4-Dienole **138n** und **138o** (Einträge 6 und 7). Besonders im Fall des Furyl-substituierten Derivates **138n** wurde das Produkt in einer exzellenten Ausbeute und guten Stromausbeute erhalten und auch das Thiophenyl-substituierte Derivat **138o** ergab das Produkt in einer guten Ausbeute, aber schlechten Stromausbeute.

Gleichzeitig konnten auch verschiedene 1,4-Dienole identifiziert werden, die sich nicht in der elektrochemisch vermittelten Veretherung zum Produkt umsetzen ließen (Abbildung 15). So zeigten die beiden in *ortho*-Position halogenid-funktionalisierten 1,4-Dienolen **138g** und **138m** keinen Umsatz. Es ist denkbar, dass auch hier der sterische Anspruch des *ortho*-Substituenten eine Cyclisierung behinderte.

Bei der Elektrolyse des Trifluormethylphenyl-substituierten 1,4-Dienols **138i** hingegen, wurde nach 11 h Reaktionszeit (8.21 F) ein Umsatz von 40% festgestellt und die GC- und GC-MS-Analyse zeigte, dass neben den Startmaterialien nur eine Oxidation des 1,4-Dienols **138i** zum Aldehyd in einer Ausbeute von 32% (relativ zum internen Standard Mesitylen mittels GC-Analyse bestimmt) stattgefunden hatte.

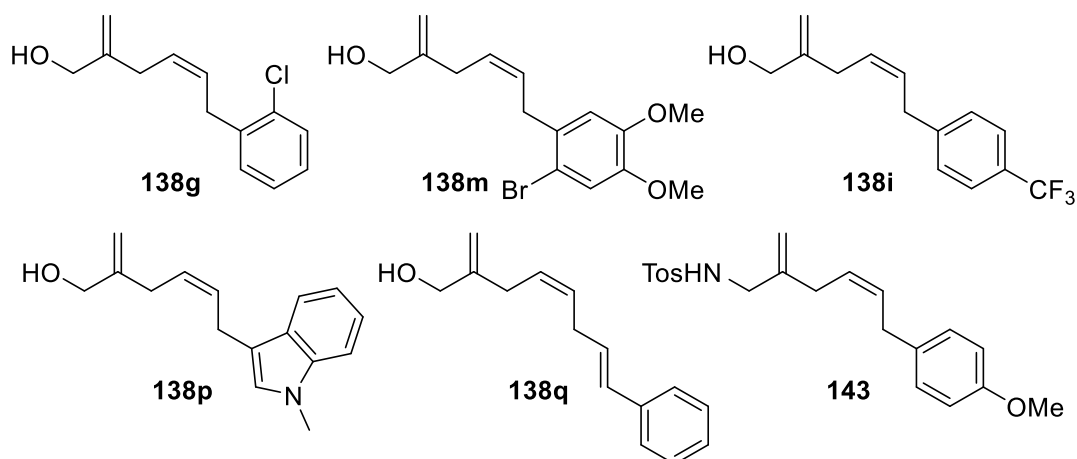
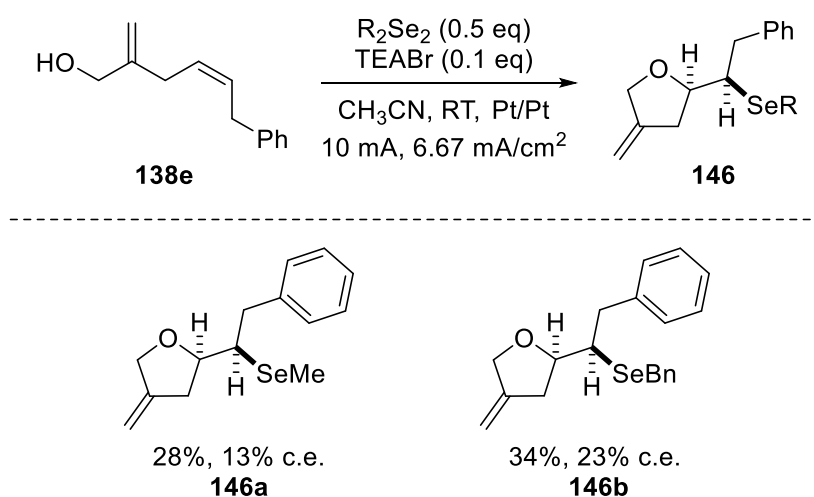


Abbildung 15: Ungeeignete Substrate in der Selenoalkoxylierung.



Auch die Umsetzungen des Indol-funktionalisierten 1,4-Dienols **138p**, des 2,4,7-Trienols **138q** und des Sulfonamid-funktionalisierten 1,4-Diens **143** lieferten nicht die gewünschten Produkte. Bei allen drei Reaktionen kam es während der Elektrolyse zur Bildung einer Vielzahl an nicht identifizierbaren Produkten. Es konnten bei den massenspektrometrischen Untersuchungen der Reaktionslösungen weder die Produktmassen der möglichen Verbindungen, noch das Isotopenmuster des Selen in den Fragmenten gefunden werden. Die Elektrolyse des Sulfonamid-funktionalisierten 1,4-Diens **143** führte zudem zu einer Passivierung der Elektrodenoberfläche, wodurch die Reaktion bereits nach kurzer Zeit abgebrochen werden musste.

Es wurde zudem untersucht, inwiefern sich das verwendete Diselenid auf die Reaktion auswirkt. Anstelle von Diphenyldiselenid wurden daher Dimethyldiselenid und Dibenzoyldiselenid mit dem 1,4-Dienol **138e** unter gleichen Elektrolysebedingungen umgesetzt (Schema 55).

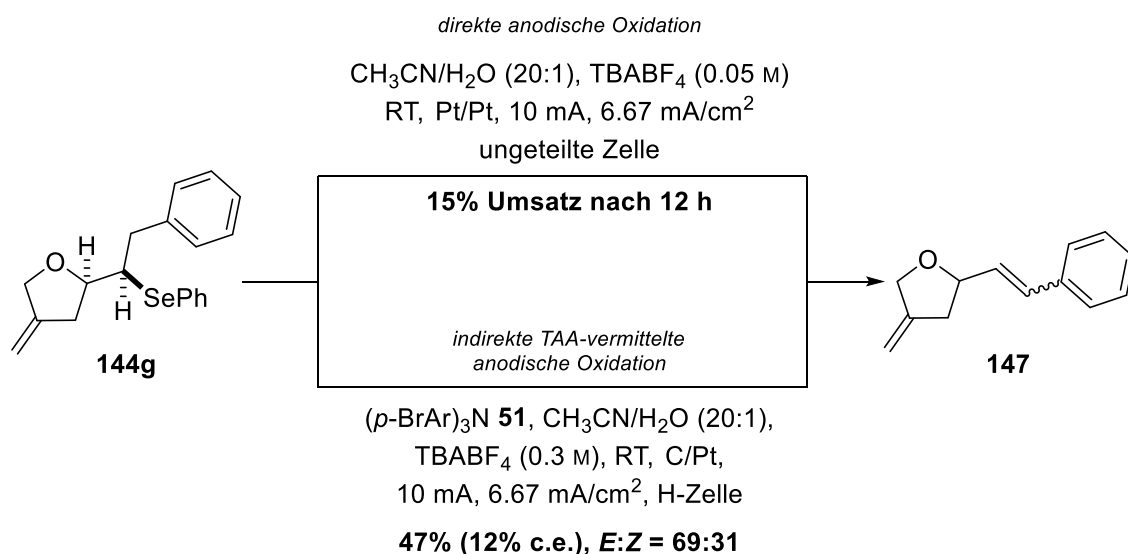


**Schema 55:** Variation der Diselenide in der elektrochemischen Selenoalkoxylierung.

Sowohl bei der Elektrolyse mit Dimethyldiselenid als auch Dibenzoyldiselenid wurden sehr lange Reaktionszeiten und die Bildung von größeren Mengen Aldehyd, aus der direkten anodischen Oxidation des 1,4-Dienols, beobachtet. Dies führte dazu, dass die beiden Tetrahydrofurane **146a** und **146b** in schlechten Ausbeuten und Stromausbeuten dargestellt wurden.

### 3.3.2.3. Oxidative Eliminierung des Phenylselenenyl-Substituenten

Im Anschluss an die Synthese der Phenylselenenyl-funktionalisierten Tetrahydrofurane **144** und Pyrane **145** wurden verschiedene Untersuchungen zur oxidativen Eliminierung des Phenylselenenyl-Substituenten gemacht. Da bereits bei der Elektrolyse der C6-Aryl-substituierten 1,4-Dienole bei langen Reaktionszeiten neben der Produktbildung auch die oxidative Eliminierung des Phenylselenenyl-Substituenten beobachtet werden konnte, wurde untersucht, ob eine selektive oxidative Eliminierung durch eine direkte oder indirekte Elektrolyse möglich ist (Schema 56). Für die direkte Elektrolyse wurde das Phenylselenenyl-substituierte Tetrahydrofuran **144g** in einem Gemisch aus Acetonitril und dest. Wasser in einer ungeteilten Elektrolysezelle, ausgestattet mit Platinelektroden bei 10 mA ( $6.67 \text{ mA/cm}^2$ ), umgesetzt. Bei der direkten anodischen Oxidation konnte jedoch nur ein Umsatz von 15% nach 12 h (8.95 F) Reaktionszeit festgestellt werden. Eine weitere Verbesserung des Umsatzes durch die Verwendung von verschiedenen Lösungsmitteln oder Säure- und Base-Additive war nicht möglich.



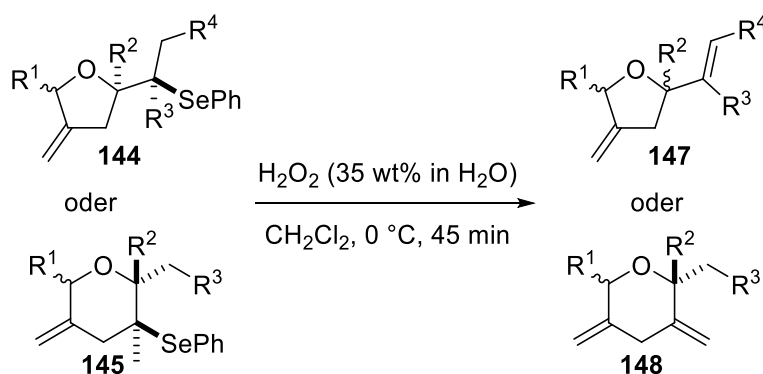
**Schema 56:** Elektrochemische oxidative Eliminierung des Phenylselenenylrestes.

Basierend auf den Untersuchungen von FUCHIGAMI und STECKHAN *et al.* zu indirekten anodischen Oxidationen von Phenyl-substituierten Thioethern und Thioestern mit Triarylamin-Mediatoren wurde untersucht, ob eine oxidative Eliminierung des Phenylselenenyl-Restes unter ähnlichen Reaktionsbedingungen möglich ist.<sup>[121]</sup> Hierfür wurde das Phenylselenenyl-substituierte Tetrahydrofuran **144g** mit Tris(4-bromphenyl)amin (**51**, 5 mol%) in einem Gemisch aus Acetonitril und dest. Wasser in einer geteilten Elektrolysezelle an einer Kohlenstofffaser-Anode bei einer Stromstärke von 10 mA bei Raumtemperatur umgesetzt.

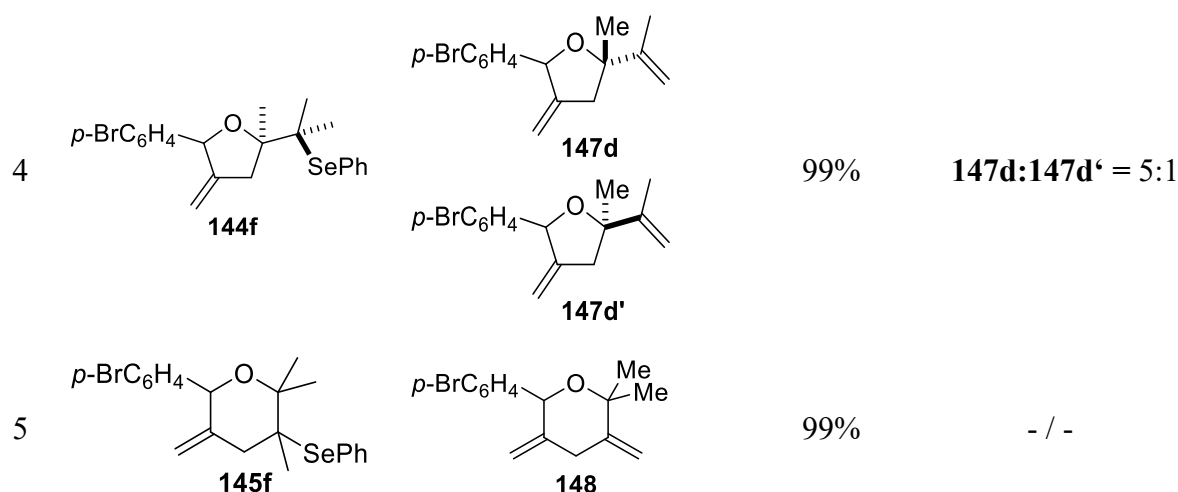
Das Produkt **147** wurde dabei als *E/Z*-Gemisch (*E:Z* = 69:31) in einer akzeptablen Ausbeute von 47% und einer schlechten Stromausbeute von 12% erhalten. Zudem wurden bei der Reaktion zahlreiche nicht identifizierbare Nebenprodukte gebildet. Weitere Untersuchungen zu dieser Reaktion wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von MAXIMILIAN KIENEL durchgeführt,<sup>[122]</sup> eine Optimierung der Ausbeute und Stromausbeute durch Variation der Reaktionsparameter konnte jedoch nicht erzielt werden.

Daher wurde basierend auf diesen Ergebnissen untersucht, ob die oxidative Eliminierung des Phenylselenenyl-Substituenten auch unter klassischen chemischen Methoden problematisch ist. Hierzu wurden verschiedene Phenylselenenyl-substituierte Tetrahydrofurane **144** und Pyrane **145** nach einer Vorschrift von ZIMMERMAN *et al.* in Dichlormethan mit Wasserstoffperoxid (35 wt% in H<sub>2</sub>O) bei 0 °C umgesetzt (Tabelle 18).<sup>[123]</sup>

**Tabelle 18:** Oxidative Eliminierung des Phenylselenenyl-Substituenten.



Nr.	Substrat 144/145	Produkt 147/148	Ausbeute <sup>a)</sup>	Isomerenverhältnis <sup>b)</sup>
1	 <b>144g</b>	 <b>147a</b>	91%	<i>E:Z</i> = 78:22
2	 <b>144h</b>	 <b>147b</b>	92%	<i>E:Z</i> = 95:5
3	 <b>144j</b>	 <b>147c</b>	47%	<i>E:Z</i> >99:1



a) *Reaktionsbedingungen*: Phenylselenenylether **144/145** (1.0 eq), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 wt% in H<sub>2</sub>O, 3.0 eq), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 45 min. b) Die Verhältnisse der Isomere wurden mittels Integration geeigneter Signale aus den <sup>1</sup>H-NMR Spektren oder GC-Spektren der Reaktionslösungen und isolierter Produkte erhalten.

Die oxidative *syn*-Eliminierung der *threo*-Phenylselenenyl-substituierten Tetrahydrofurane **144g/h/j** resultierte in den Styrol-substituierten Tetrahydrofuran **147a-c** (Einträge 1-3). Die Produkte **147a-c** wurden hierbei, mit Ausnahme des Methoxy-substituierten Derivates **147c**, in einer exzellenten Ausbeute und *E/Z*-Verhältnissen erhalten, wobei die *E*-konfigurierte Doppelbindung als Hauptisomer gebildet wurde. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der elektrochemischen oxidativen Eliminierung verdeutlicht, dass nicht die Substrate, sondern die Elektrolysebedingungen für eine oxidative Eliminierung ungeeignet waren.

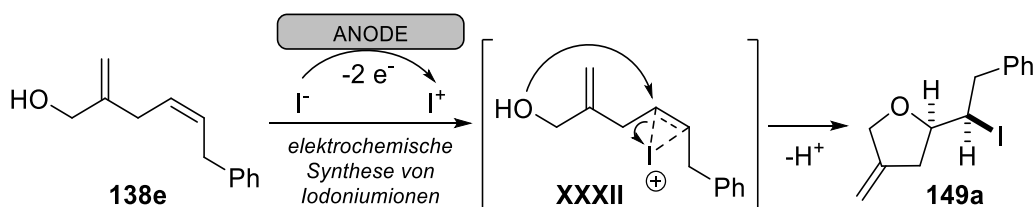
Im Fall des Phenylselenenyl-Substituenten des Tetrahydrofurans **144f** führte die oxidative Eliminierung zur Ausbildung einer terminalen Doppelbindung. Dabei wurde ein Produktgemisch aus den beiden Diastereomeren **147d** und **147d'** in einer exzellenten Ausbeute und einem moderaten Diastereomerenverhältnis von 5:1 erhalten (Eintrag 4).

Überraschend war die oxidative Eliminierung des Phenylselenenyl-substituierten Pyrans **145f**. Anders als erwartet resultierte die oxidative Eliminierung nicht in der Bildung des thermodynamisch bevorzugten cyclischen 1,3-Diens, sondern es wurde ausschließlich das kinetische Produkt **148** mit einer weiteren *exo*-cyclischen Doppelbindung gebildet (Eintrag 5).

### 3.3.3. Iodoniumionen vermittelte Veretherung von 1,4-Dienolen

#### 3.3.3.1. Untersuchung der Reaktionsbedingungen

In Analogie zu der elektrochemischen Seleniumion-vermittelten Cyclisierung von 1,4-Dienolen sollte in einem zweiten Ansatz eine analoge neuartige Methode unter Verwendung von *in situ* generierten Iodoniumionen entwickelt werden. Im Gegensatz zu den Seleniumionen-vermittelten Reaktionen wurden über die elektrochemische Synthese von Iodoniumionen und deren Anwendung in Veretherungen oder Lactonisierungen bisher nur wenig berichtet (siehe Kapitel 1.4). Daher galt es zunächst zu untersuchen, ob eine *in situ* Generierung von Iodoniumionen unter Elektrolysebedingungen möglich ist, unter denen auch 1,4-Dienole **138** stabil sind. Die Untersuchungen wurden am Beispiel von (Z)-2-Methylen-6-phenylhex-4-en-1-ol (**138e**) durchgeführt (Schema 57).

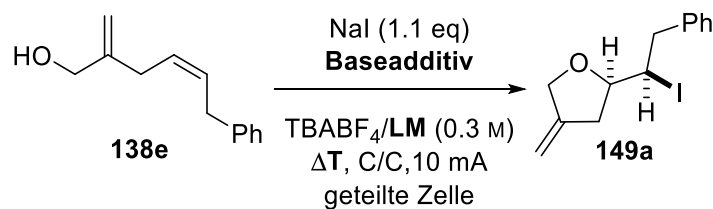


Schema 57: *In situ* Cyclisierung von 1,4-Dienol **138e** mit elektrochemisch generierten Iodoniumionen.

Für die ersten Untersuchungen zu den Reaktionsbedingungen der elektrochemischen Iodonium-vermittelten Cyclisierung wurde sich an den Arbeiten von MILLER und WATKINS aus den 1970er Jahren zur elektrochemischen Synthese von Iodoniumionen<sup>[92b,92c]</sup> und den Arbeiten von YOSHIDA *et al.* zur Akkumulierung und Stabilisierung von Iodoniumionen in Lösung in elektrochemischen „cation-pool“-Methoden orientiert.<sup>[93,94,124]</sup>

Hierfür wurde das 1,4-Dienol **138e** (1.0 eq), mit Natriumiodid (1.1 eq), TBABF<sub>4</sub> (0.3 M) als Leitsalz und Acetonitril als Lösungsmittel in einer geteilten Elektrolysezelle an Kohlefaserelektroden bei Raumtemperatur und einer konstanten Stromstärke von 10 mA elektrolysiert. Der Reaktionsumsatz wurde hierbei mittels DC- und GC-MS-Analyse durchgeführt und die Ausbeuten wurden mittels GC-Analyse relativ zum verwendeten internen Standard Mesitylen bestimmt (Tabelle 19, Eintrag 1).

**Tabelle 19:** Einfluss des Lösungsmittels, des Baseadditivs und der Reaktionstemperatur auf die elektrochemische Iodonium-vermittelte Cyclisierung von 1,4-Dienol **138e**.



Nr.	Lösungsmittel	Base	$\Delta T$	Ausbeute <sup>a,b)</sup> / (c.e.) <sup>c)</sup>
1	CH <sub>3</sub> CN	keine Base	RT	7% (2%)
2	CH <sub>3</sub> CN	2,6-Lutidin	RT	66% (51%)
3	CH <sub>3</sub> CN	2,4,6-Collidin	RT	64% (52%)
4	CH <sub>3</sub> CN	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylpyridin	RT	47% (31%)
5	CH <sub>3</sub> CN	Et <sub>3</sub> N	RT	51% (35%)
6	CH <sub>3</sub> CN	DBU	RT	54% (35%)
7	CH <sub>3</sub> CN	NaOAc	RT	14% (7%)
8	CH <sub>3</sub> CN	NaOMe	RT	11% (3%)
9	DMSO	2,6-Lutidin	RT	31% (14%)
10	MeOH	2,6-Lutidin	RT	44% (28%)
11	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,6-Lutidin	RT	51% (38%)
12	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (10:1)	2,6-Lutidin	RT	65% (49%)
13	CH <sub>3</sub> CN	2,6-Lutidin	40 °C	29% (27%)
14	CH <sub>3</sub> CN	2,6-Lutidin	0 °C	87% (68%) <sup>d)</sup>
15	CH <sub>3</sub> CN	2,6-Lutidin	-40 °C	11% <sup>e)</sup>
16	CH <sub>3</sub> CN	2,6-Lutidin	0 °C	41% <sup>f)</sup>

a) Reaktionsbedingungen: 1,4-Dienol **138e** (0.50 mmol, 1.0 eq), NaI (0.55 mmol, 1.1 eq), Baseadditiv (2.0 eq/Kammer), TBABF<sub>4</sub> (0.3 M/Kammer), Lösungsmittel (10 mL/Kammer), 0 °C, H-Zelle, C-Fasern Elektroden, 10 mA. b) Die Ausbeuten wurden mittels GC-Analyse der Rohproduktlösungen, unter Verwendung von Mesitylen als interner Standard, bestimmt. c) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute. d) Isolierte Ausbeute, 1.89g Maßstab. e) 22% Umsatz nach 16 h Elektrolyse. f) Elektrochemische Iodonium-Pool-Methode nach YOSHIDA *et al.* verwendet.<sup>[93-94, 124]</sup>

Zu Beginn der Elektrolyse konnte beobachtet werden, dass sich die Elektrolytlösung zunehmend rot-braun färbte, was aus der Oxidation des Iodids zu elementarem Iod resultiert. Die rot-braune Färbung wurde mit fortschreitender Elektrolyse geringer, bis sie bei einer Elektrolysedauer von 2.32 F nahezu komplett entfärbt war. Dies wurde bereits von YOSHIDA beschrieben und resultiert aus der Oxidation des Iods zu Iodoniumionen, welche in Acetonitril nahezu farblos sind.<sup>[94]</sup> Es trat lediglich eine leichte rot-braun Färbung in der Kathodenkammer auf. Gleichzeitig konnte bei der DC- und GC-MS-Analyse der Elektrolytlösung beobachtet werden, dass während dieses Zeitpunktes noch größere Mengen an Startmaterial vorhanden waren, was zeigte, dass die Veretherung unter den Reaktionsbedingungen wesentlich langsamer ablief, als die anodische Oxidation des Iodids. Nach beendeter Reaktion konnte das Iod-substituierte Tetrahydrofuran **149a** in diesem ersten Versuch lediglich in einer sehr schlechten Ausbeute von 7% erhalten werden. Die GC-MS-Analyse des Produktgemisches zeigte die Oxidation des Alkohols zum Aldehyd (31%) und eine Vielzahl an Additionsprodukten des 1,4-Dienols und Iod. Es ist denkbar, dass sowohl eine unselektive Veretherung als auch eine Iodierung des Aromaten stattgefunden hatte. Die Isolierung und Analyse einzelner Produkte aus dem Gemisch war jedoch nicht möglich.

Die aus der Reaktion erhaltenen Ergebnisse legten nahe, dass zum einen die Geschwindigkeit der Cyclisierung gesteigert werden und zum anderen die gebildete Iodspezies besser in Lösung stabilisiert und dessen Reaktivität verringert werden musste, um eine selektivere Reaktion zu ermöglichen. Hierzu wurden in den nachfolgenden Untersuchungen verschiedene Baseadditive (Einträge 2-8), Lösungsmittel (Einträge 9-12) und Reaktionstemperaturen untersucht (Einträge 13-15).

Für die Untersuchungen zu den Baseadditiven wurden die gleichen Reaktionsbedingungen, wie bei der ersten Reaktion gewählt und zusätzlich 2.0 Äquivalente an Base pro Kammer hinzugegeben. Zunächst wurden 2,6-Lutidin und 2,4,6-Collidin als Baseadditiv in der Reaktion untersucht (Einträge 2 und 3). Die Basen sollten zum einen eine Deprotonierung des Alkohols und die damit einhergehende Steigerung der Nukleophilie unterstützen, zum anderen ist für diese bekannt, dass sie Addukte mit Iodoniumionen eingehen und deren Salze stabile, lagerbare Reagenzien sind. Bereits in den 1980er Jahren berichtete BARLUENGA von der Verwendung von Bis(2,4,6-collidin)iodonium(I)-Tetrafluoroborat als Reagenz in Iodveretherungen und Lactonisierungen.<sup>[85a]</sup> Die Elektrolyse mit den Basen lieferte jeweils das iodierte Tetrahydrofuran **149a** in akzeptablen Ausbeuten und guten Stromausbeuten als einziges Regioisomer und in diastomer-reiner Form (*threo*-Produkt). Neben dem

Produkt **149a** konnte bei der GC- und GC-MS-Analyse des Reaktionsgemisches nur Aldehyd (22%) als Nebenprodukt beobachtet werden. Eine unselektive Iodierung des Phenylrings fand nicht statt. Des Weiteren konnte ein vollständiger Reaktionsumsatz bereits nach 2.56 F festgestellt werden, was einer Verkürzung der Reaktionszeit um 5 h und 54 min entspricht. Bei der Verwendung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin und Triethylamin wurde das jeweilige Produkt **149a** in einer mäßigen Ausbeute und Stromausbeute erhalten (Eintrag 4-5). In diesen Fällen war eine Koordination des Iodoniumions an den Stickstoff nicht möglich, da zum einen die beiden *tert*-Butylgruppen in der C2- und C6-Position des Pyridingerüsts als auch die drei Ethylgruppen am Stickstoff einen zu hohen sterischen Anspruch darstellten, wodurch die beiden Basen nur die bei der Reaktion entstehenden Protonen abfangen konnten. Ebenfalls resultierte die Verwendung von DBU als Base in einer mäßigen Ausbeute und Stromausbeute (Eintrag 6). Hierbei wurde erstmals eine unselektive oxidative Eliminierung des Iodids zu dem entsprechenden Styrol-substituierten Tetrahydrofuran **147a** beobachtet. Des Weiteren wurden schlechte Ausbeuten und Stromausbeuten bei der Verwendung von Natriumacetat und Natriummethanolat erhalten (Einträge 7 und 8). Die bisherigen Ergebnisse lassen den Rückschluss zu, dass die Base sowohl die Eigenschaft besitzen muss, die gebildeten Iodoniumionen in Lösung zu stabilisieren als auch die Deprotonierung des Alkohols zu unterstützen bzw. die gebildeten Protonen abzufangen, ohne dabei eine oxidative Eliminierung des Iodids im Produkt zu ermöglichen.

Die Verwendung anderer Lösungsmittel als Acetonitril, wie Dimethylsulfoxid, Methanol und Dichlormethan, brachten nicht den gewünschten Erfolg (Einträge 9-11). In allen Fällen wurde eine geringere Ausbeute und Stromausbeute im Vergleich zu Acetonitril erhalten. Erwähnenswert ist die Tatsache, dass größere Mengen an Wasser und aerobe Bedingungen keinen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsverlauf hatten. So wurden bei der Verwendung eines Gemisches aus Acetonitril und dest. Wasser (10:1 v/v) die gleichen Ergebnisse wie unter wasserfreien Bedingungen erhalten (vgl. Einträge 2 und 12). Daher wurde im weiteren Verlauf der Optimierung unter aeroben Bedingungen und unter Verwendung nicht getrockneter Lösungsmittel gearbeitet.

Wurde eine Reaktionstemperatur von 40 °C gewählt, so konnte das Produkt **149a** nur noch in einer schlechten Ausbeute von 29%, aber sehr guten Stromausbeute erhalten werden (Eintrag 13). Ein vollständiger Reaktionsumsatz wurde dabei bereits nach 2.15 F festgestellt. Die GC- und GC-MS-Analyse der Reaktionslösung zeigte jedoch, dass ein Gemisch aus einer Vielzahl an Additionsprodukten des 1,4-Dienols **138e** und Iod gebildet wurde. Bei der



Elektrolyse bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C wurde das beste Ergebnis für die Umsetzung des 1,4-Dienols **138e** erhalten (Eintrag 14). Das Produkt **149a** konnte in einer sehr guten Ausbeute von 87% und einer guten Stromausbeute von 68% erhalten werden und die Reaktion konnte zusätzlich im 1.89 g Maßstab ohne Ausbeuteverlust durchgeführt werden. Die Reduktion der Reaktionstemperatur hingegen führte zu einer erheblichen langsameren Reaktionsgeschwindigkeit der Veretherung. So wurde bei –40 °C nach 16 h Reaktionszeit lediglich ein Umsatz von 22% verzeichnet, wobei 11% Produkt in dem Gemisch vorhanden waren (Eintrag 15).

Zusätzlich wurde untersucht, ob eine Veretherung mittels einer Iodonium-Pool-Methode möglich ist (Eintrag 16).<sup>[93,94,124]</sup> Hierzu wurde nach einer Vorschrift von YOSHIDA *et al.* Natriumiodid (1.2 eq) mit TBABF<sub>4</sub> (0.3 M) als Leitsalz und Acetonitril als Lösungsmittel in einer geteilten Elektrolysezelle an Kohlefaserelektroden bei 0 °C und einer konstanten Stromstärke von 10 mA für 2.00 F elektrolysiert. Anschließend wurde der Strom ausgeschaltet und das 1,4-Dienol **138e** (0.50 mmol, 1.0 eq) wurde in Acetonitril (1 mL), gekühlt auf 0 °C, zu der Lösung gegeben und bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Bei der Reaktion konnte das Produkt **149a** in einer Ausbeute von 41% erhalten werden und es wurden zahlreiche Additionsprodukte des 1,4-Dienols **138e** und Iod gebildet.

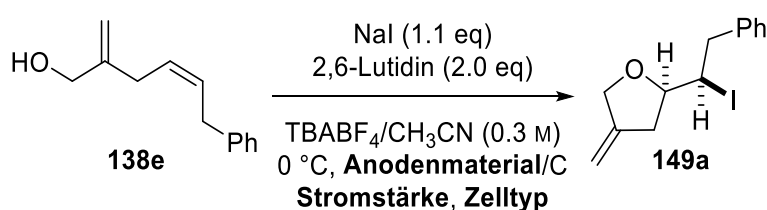
Als Nächstes wurde untersucht, welchen Einfluss das Anodenmaterial, der Zellaufbau und die verwendete Stromstärke auf den Reaktionsverlauf haben (Tabelle 20). Sowohl Platin-, glasartiger Kohlenstoff und Bor-dotierte Diamantelektroden lieferten das Iod-substituierte Tetrahydrofuran **149a** in ähnlich guter Ausbeute und Stromausbeute, wie bei der Verwendung der Kohlefaserelektroden (Einträge 1-3).

Die Verwendung einer ungeteilten Elektrolysezelle, ausgestattet mit Platinelektroden, lieferte das Produkt **149a** in einer mäßigen Ausbeute und einer schlechten Stromausbeute (Eintrag 4). Grund hierfür war wahrscheinlich eine konkurrierende kathodische Reduktion der gebildeten Iodspezies, welche zu einer Verlängerung der Elektrolysedauer führte und somit auch die Bildung anderer Nebenprodukte des 1,4-Dienols **138e** ermöglichte.

Eine Halbierung der Stromstärke auf 5 mA resultierte in keiner Veränderung der Ausbeute und Stromausbeute (Eintrag 5). Bei einer Erhöhung der Stromstärke auf 15 mA kam es jedoch bereits zu einer Abnahme der Ausbeute und der Stromausbeute, wobei sich dieser Trend für die Elektrolysen bei 20 mA und 40 mA nochmals verstärkte (Einträge 6-8).

Erwähnenswert ist zudem, dass die Verwendung von anderen Iodid-Quellen, wie Kaliumiodid, Ammoniumiodid, Tetra-*N*-butylammoniumiodid und elementares Iod, keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf oder die Ausbeute hatten. Die Verwendung von Tetra-*N*-butylammoniumbromid und -chlorid in der Reaktion anstelle einer Iodidquelle war nicht erfolgreich. In beiden Reaktionen wurden zahlreiche, nicht identifizierbare Nebenprodukte erhalten. Des Weiteren wurden keine Veränderungen bei der Reaktion beobachtet, wenn andere Leitsalze, wie TEATos, TEAClO<sub>4</sub> und LiClO<sub>4</sub>, verwendet wurden.

**Tabelle 20:** Untersuchungen des Einflusses des Anodenmaterials, der Stromstärke bzw. Stromdichte und des verwendeten Zelltyps auf die Bildung von **149a**.



Nr.	Anodenmaterial	Stromstärke / Stromdichte	Zelltyp	Ausbeute <sup>a,b)</sup> / (c.e.) <sup>c)</sup>
1	Pt-Blech	10 mA (6.67 mA/cm <sup>2</sup> )	H-Zelle	86% (65%)
2	glasartiger Kohlenstoff	10 mA (6.67 mA/cm <sup>2</sup> )	H-Zelle	84% (62%)
3	BDD	10 mA (6.67 mA/cm <sup>2</sup> )	H-Zelle	87% (67%)
4	Pt-Blech	10 mA (6.67 mA/cm <sup>2</sup> )	ungeteilte Zelle	41% (14%)
5	Kohlenstoff-Fasern	5 mA	H-Zelle	88% (69%)
6	Kohlenstoff-Fasern	15 mA	H-Zelle	71% (60%)
7	Kohlenstoff-Fasern	20 mA	H-Zelle	40% (17%)
8	Kohlenstoff-Fasern	40 mA	H-Zelle	18% (9%)

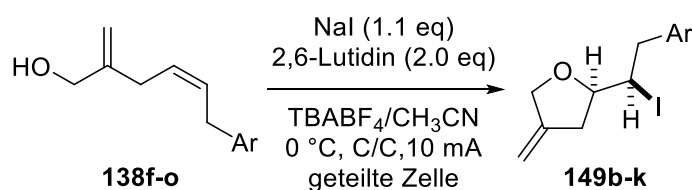
a) *Reaktionsbedingungen:* 1,4-Dienol **138e** (0.50 mmol, 1.0 eq), NaI (0.55 mmol, 1.1 eq), 2,6-Lutidin (2.0 eq/Kammer), TBABF<sub>4</sub> (0.3 M/Kammer), CH<sub>3</sub>CN (10 mL/Kammer), 0 °C, Zelltyp, Anodenmaterial/C-Faser Elektrode, variable Stromstärke. b) Die Ausbeuten wurden mittels GC-Analyse der Rohproduktlösungen, unter Verwendung von Mesitylen als interner Standard, bestimmt. c) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute.

Zusammenfassend sind die am besten geeigneten Reaktionsbedingungen für die elektrochemische Iodonium-vermittelte Veretherung: 1,4-Dienol **138** (1.0 eq), NaI (1.1 eq), 2,6-Lutidin (2.0 eq/Kammer), TBABF<sub>4</sub> als Leitsalz (0.3 M) und Acetonitril als Lösungsmittel in einer geteilten Elektrolysezelle mit Kohlefaserelektroden bei einer konstanten Stromstärke von 10 mA bei 0 °C.

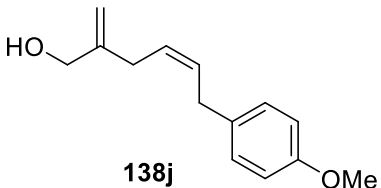
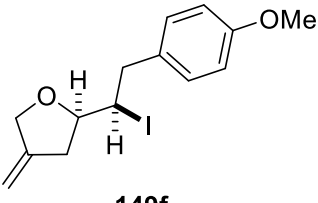
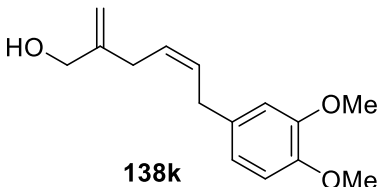
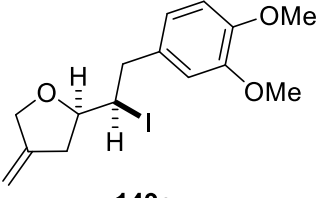
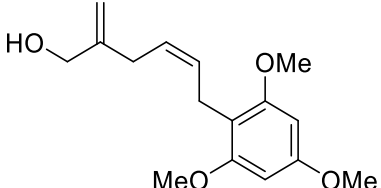
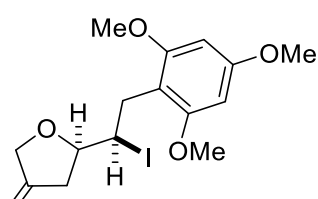
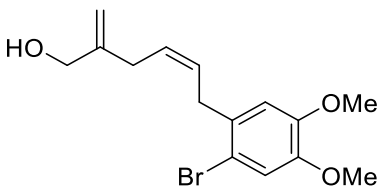
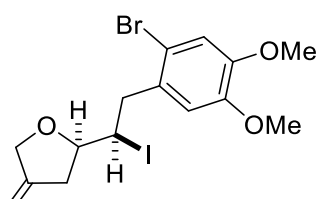
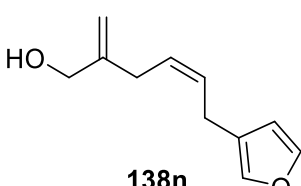
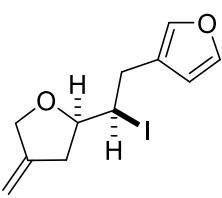
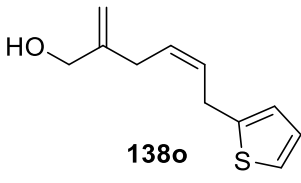
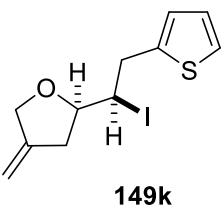
### 3.3.3.2. Elektrochemische Synthese von Iod-funktionalisierten Tetrahydrofuranen

Nach diesen Ergebnissen sollte die Substratbreite der elektrochemischen Iodonium-vermittelten Cyclisierung am Beispiel der Aryl-substituierten 1,4-Dienole **138f-o** untersucht und mit denen aus der Seleniumionen-vermittelten Reaktion verglichen werden (Tabelle 21). Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen reagierten die C6-Aryl-substituierten 1,4-Dienole **138f-o** auch in dieser Reaktion ausschließlich zu den Tetrahydrofuran-Derivaten **149b-k** als einziges Regioisomer und in diastereomer-reiner Form.

**Tabelle 21:** Elektrochemische Iodalkoxylierung von C6-Aryl-substituierten 1,4-Dienolen **138f-o**.



Nr.	1,4-Dienol <b>138f-o</b>	Produkt <b>149b-k</b>	Ausbeute <sup>a)</sup> (c.e.) <sup>b)</sup>
1	 <b>138f</b>	 <b>149b</b>	60% (40%)
2	 <b>138g</b>	 <b>149c</b>	40% (29%)
3	 <b>138h</b>	 <b>149d</b>	68% (31%)
4	 <b>138i</b>	 <b>149e</b>	46% (18%)

5	 <p><b>138j</b></p>	 <p><b>149f</b></p>	68% (46%)
6	 <p><b>138k</b></p>	 <p><b>149g</b></p>	67% (50%)
7	 <p><b>138l</b></p>	 <p><b>149h</b></p>	70% (50%)
8	 <p><b>138m</b></p>	 <p><b>149i</b></p>	46% (44%)
9	 <p><b>138n</b></p>	 <p><b>149j</b></p>	82% (40%)
10	 <p><b>138o</b></p>	 <p><b>149k</b></p>	66% (26%)

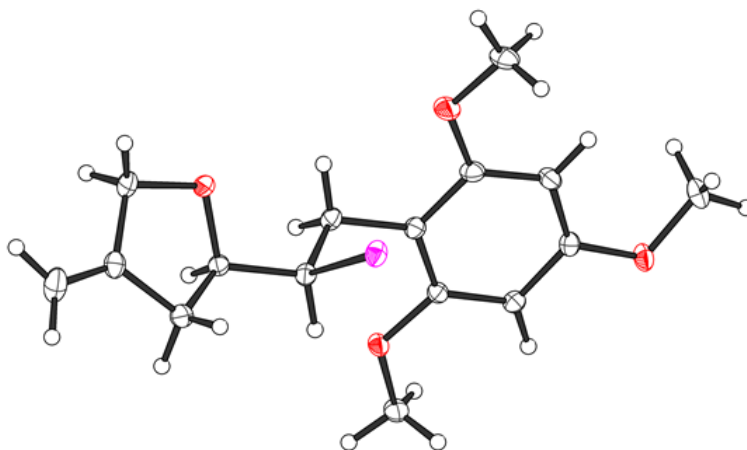
a) Reaktionsbedingungen: 1,4-Dienol **138f-o** (0.50 mmol, 1.0 eq), NaI (0.55 mmol, 1.1 eq), 2,6-Lutidin (2.0 eq/Kammer), TBABF<sub>4</sub> (0.3 M/Kammer), CH<sub>3</sub>CN (10 mL/Kammer), 0 °C, Zelltyp, C-Faser Elektroden, 10 mA. b) c.e.: *current efficiency*/Stromausbeute. c) Die Oxidation des Alkohols wurde als Nebenreaktion in allen Elektrolysen beobachtet (~ 10%).

In der Reaktion wurden sowohl elektronenarme-, elektronenreiche- als auch heterocyclische 1,4-Dienole **149b-k** in guten Ausbeuten und akzeptablen bis guten Stromausbeuten erhalten (Einträge 1-10). Wie auch bei den vorangegangenen Elektrolysen fand in allen Umsetzungen

eine Oxidation des Alkohols des 1,4-Diols zum Aldehyd als Nebenreaktion in einer Ausbeute von etwa 10% statt.

Es ist erwähnenswert, dass die 1,4-Dienole **138g**, **138i** und **138m**, welche in der Seleniumionen-vermittelten Veretherung kein Produkt bildeten, in der Iodionium-vermittelten Veretherung zu den Tetrahydrofuran **149c**, **149e** und **149i** in Ausbeuten von 40-46% umgesetzt werden konnten (Einträge 2, 4 und 8).

Des Weiteren wurde für das 2,4,6-Trimethoxyphenyl-substituierte 1,4-Dienol **138l**, welches bei der Seleniumionen-vermittelten Cyclisierung das Produkt lediglich in einer mäßigen Ausbeute von 42% bildete, in der Iodonium-vermittelten Reaktion eine gute Ausbeute von 70% und eine akzeptable Stromausbeute von 50% erhalten (Eintrag 7). Zudem war es möglich, geeignete Kristalle von dem Produkt **149h** für eine Einkristallstrukturanalyse zu erhalten und darüber die relative Konfiguration der Substituenten genau zu bestimmen (Abbildung 16).



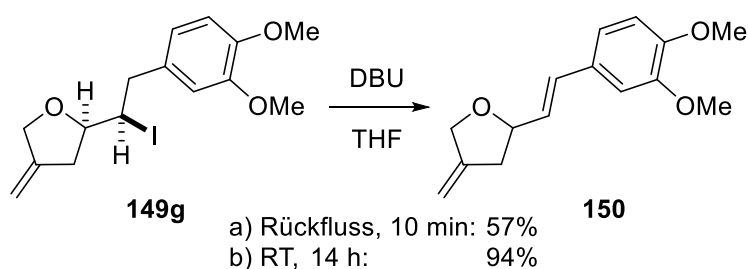
**Abbildung 16:** Kristallstruktur von *threo*-2-(1-Iod-2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)ethyl)-4-methyltetrahydrofuran (**149h**).

Bei der Elektrolyse der Methoxy-substituierten Derivate **149g-i** war zudem überraschend, dass keine Iodierung an den besonders elektronenreichen Phenylringen stattfand (Einträge 6-8). Bereits 2006 berichteten YOSHIDA *et al.* über die Umsetzungen von Veratrol und 1,3,5-Trimethoxybenzol mit elektrochemisch generierten Iodoniumionen zu den jeweiligen Iodbenzol-Derivaten in Ausbeuten von 77% und 65%.<sup>[93a,94]</sup> Diese Reaktion scheint hingegen bei den 1,4-Dienolen **138g-i** gegenüber der Iodalkoxylierung benachteiligt zu sein, da bei der GC-MS-Analyse der Reaktionslösungen nicht einmal kleinste Mengen an iodiertem Aromaten gefunden werden konnten.

### 3.3.3.3. Funktionalisierung der Iod-substituierten Tetrahydrofurane

Im Anschluss an die Synthese der Iod-substituierten Tetrahydrofurane **149** wurden verschiedene Untersuchungen zur weiteren Funktionalisierung der Verbindungen unternommen. Der Fokus lag hierbei zum einen auf einer selektiven Eliminierung des Iod-substituenten und zum anderen sollte untersucht werden, ob eine Funktionalisierung der *exo*-cyclischen Doppelbindung des Tetrahydrofuranerüsts, beispielsweise durch eine Hydroborierung, möglich ist. Die Produkte einer solchen Reaktion stellen unter anderem eine potentielle Vorstufe für die Synthese von Naturstoffen dar.<sup>[115d,125]</sup> Die Arbeiten hierzu wurden in Zusammenarbeit mit THEODOR PEEZ im Rahmen eines Forschungspraktikums durchgeführt.

Die Eliminierung des Iod-Substituenten des Tetrahydrofurans **149g** wurde unter Verwendung der Base DBU im Lösungsmittel THF durchgeführt, da bereits bei der elektrochemischen Synthese des Substrates **149g** mit gleicher Base (vgl. Kapitel 3.3.3.1, Tabelle 19, Eintrag 6) größere Mengen an Eliminierungsprodukt beobachtet wurden (Schema 58).

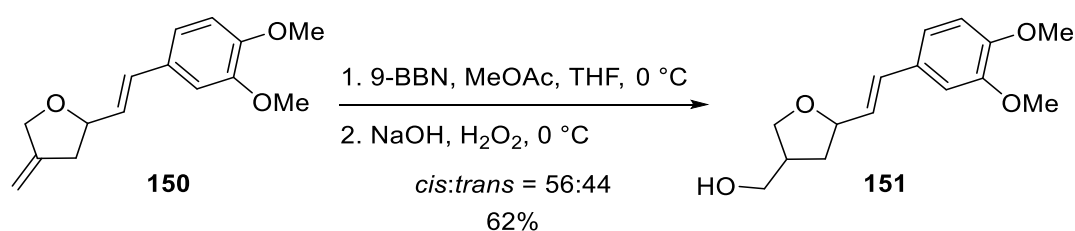


**Schema 58:** Eliminierung des Iodsubstituenten des Tetrahydrofurans **149g** mit DBU.

Bei der Eliminierung des Iod-substituierten Tetrahydrofurans **149g** wurde das 3,4-Dimethoxystyrol-substituierte Tetrahydrofuran **150** mit einer *E*-konfigurierten Doppelbindung in isomer reiner Form erhalten. Die Durchführung der Reaktion unter Rückfluss lieferte das Produkt **150** bereits nach 10 min Reaktionszeit (der vollständige Reaktionsumsatz wurde mittels DC- und GC-MS-Analyse festgestellt) in einer akzeptablen Ausbeute von 57%. Gebildete Nebenprodukte konnten nicht sauber isoliert und identifiziert werden. Wurde die gleiche Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, so konnte das Produkt **150** in einer sehr guten Ausbeute von 94% erhalten werden, die Reaktionszeit war mit 14 h jedoch um ein Vielfaches länger.

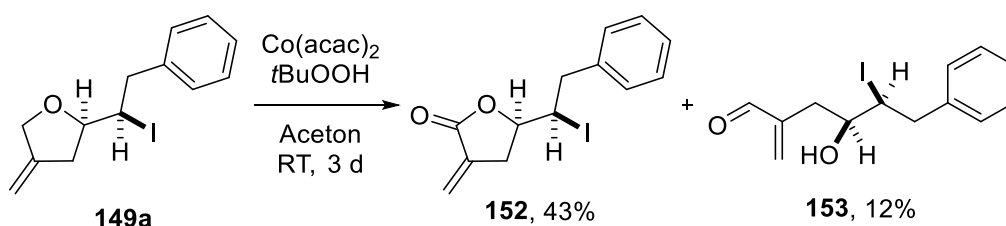
Im Anschluss an diese Reaktion sollte das 3,4-Dimethoxystyrol-substituierte Tetrahydrofuran **150** in einer Hydroborierung mit anschließender oxidativer Aufarbeitung des

Boranes an dem terminalen Kohlenstoff der *exo*-cyclischen Doppelbindung selektiv funktionalisiert werden. Die *exo*-cyclische Doppelbindung sollte hierbei auf Grund des geringeren sterischen Anspruches gegenüber der internen Doppelbindung bevorzugt hydroboriert werden. Als Hydroborierungsreagenzien wurden hierfür Boran-DMS-Komplex, Thexylboran und 9-BBN in THF bei 0 °C mit dem Substrat **150** umgesetzt. Nach vollständigem Umsatz des Startmaterials wurde das Gemisch mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung (3.0 M) und Wasserstoffperoxid (35% in H<sub>2</sub>O) oxidativ aufgearbeitet. Im Fall der Verwendung von Boran-DMS-Komplex und Thexylboran konnte das Produkt **151** lediglich in einer schlechten Ausbeute von 9% und 18% erhalten werden. Es kam hierbei zur Bildung von einer Vielzahl an Nebenprodukten, die nicht identifiziert werden konnten. Bei der Verwendung von 9-BBN hingegen war es möglich, das Tetrahydrofuran **151** in einer akzeptablen Ausbeute von 62% über die Reaktionssequenz zu erhalten (Schema 59). Das Produkt **151** lag hierbei als *cis/trans*-Gemisch in einem Verhältnis von 56:44 vor. Neben dem Produkt **151** konnten in diesem Fall als Nebenreaktionen die unselektive Epoxidierung der internen Doppelbindung und die Öffnung des gebildeten Epoxids zum Diol beobachtet werden.



**Schema 59:** Hydroborierung des 3,4-Dimethoxystyrol-substituierten Tetrahydrofurans **150**.

Des Weiteren wurde untersucht, ob es möglich ist das Iod-substituierte Tetrahydrofuran **149a** durch eine allylische Oxidation zum entsprechenden  $\alpha$ -Methylen- $\gamma$ -butyrolacton **152** umzusetzen (Schema 60). Die Untersuchungen dazu wurden in Zusammenarbeit mit KERSTIN MARK im Rahmen ihrer Bachelorarbeit gemacht, auf die für eine detaillierte Zusammenfassung der einzelnen Reaktionen an dieser Stelle verwiesen werden soll.<sup>[126]</sup>



**Schema 60:** Kobalt-katalysierte allylische Oxidation des Iod-substituierten Tetrahydrofurans **149a**.

Es konnte gezeigt werden, dass eine allylische Oxidation des Tetrahydrofurans **149a** mit *exocyclischer* Doppelbindung unter Verwendung von katalytischen Mengen an Kobalt(II) Acetylacetonat (5 mol%) und *tert*-Butylhydroperoxid in Aceton nach einer Vorschrift von QIN *et al.* stattfindet.<sup>[127]</sup> Das  $\alpha$ -Methylen- $\gamma$ -butyrolacton **152** konnte in einer mäßigen Ausbeute von 43% nach einer Reaktionszeit von drei Tagen erhalten werden. Als Nebenprodukt der Reaktion wurde der hoch-funktionalisierte Capronaldehyd **153** in einer Ausbeute von 12% erhalten.

Bei diesen Ergebnissen handelt es sich um erste Versuche auf diesem Gebiet. Es ist nicht auszuschließen, dass bessere Ausbeuten durch eine Optimierung erhalten werden können. Diese wurden allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

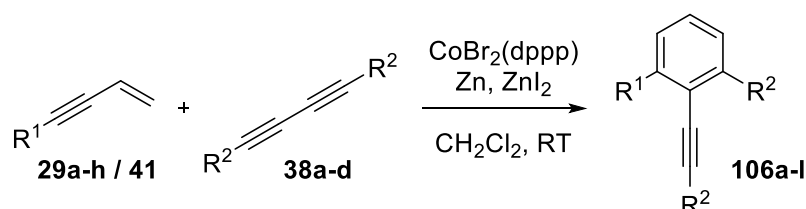


## 4. Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1. Kobalt-katalysierte gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von 1,3-Eninen mit Buta-1,3-diinen

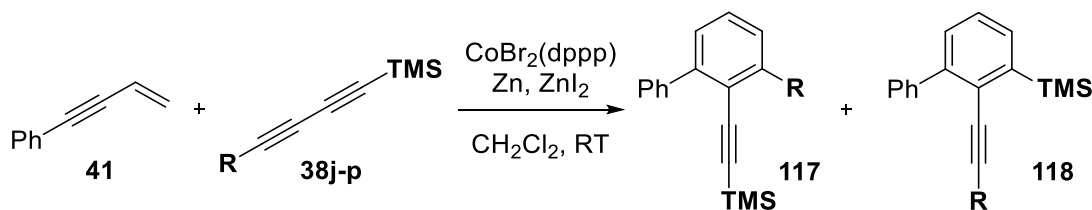
#### 4.1.1. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Kobalt-katalysierte gekreuzte [4+2]-Benzanellierung von C4-substituierten 1,3-Eninen **29/41** mit disubstituierten Buta-1,3-diinen **38** konnte, unter Verwendung des HILT-Katalysators, bestehend aus dem Präkatalysator  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$ , dem Reduktionsmittel Zinkpulver, der LEWIS-Säure Zinkiodid und dem Lösungsmittel Dichlormethan, realisiert werden. Zunächst wurden die Umsetzungen von C4-substituierten 1,3-Eninen **29a-h/41** mit den symmetrischen Buta-1,3-diinen **38a-d** untersucht. Als Produkte wurden die 1,2,3-trisubstituierten Benzolderivate **106a-l** erhalten. Dabei verlief die Reaktion unter vollständiger Kontrolle der Regioselektivität und es wurde ausschließlich das Produkt mit der Alkin-Funktion in der C2-Position als einziges Regioisomer erhalten. Die Reaktionen tolerierten eine Vielzahl an funktionellen Gruppen und die Produkte **106a-l** konnten in akzeptablen bis guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 61).



**Schema 61:** Entwickelte Kobalt-katalysierte gekreuzte [4+2]-Benzanellierung.

Des Weiteren wurde die gekreuzte [4+2]-Benzanellierung zwischen dem Phenyl-substituierten 1,3-Enin **41** und verschiedenen unsymmetrisch substituierten Buta-1,3-diinen **38j-p** unter Verwendung des Kobalt-Katalysatorsystem untersucht (Schema 62).



**Schema 62:** Regiodiverse Kobalt-katalysierte gekreuzte [4+2]-Benzanellierung.

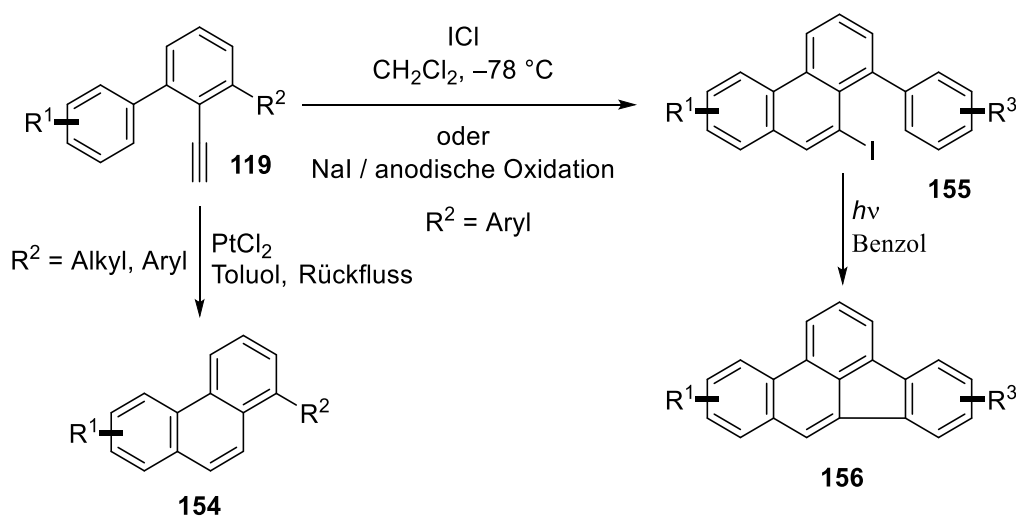
In den Reaktionen konnten die beiden regioisomeren 1,2,3-trisubstituierten Benzolderivate **117** und **118** in akzeptablen bis guten Ausbeuten und guten bis sehr guten Regioselektivitäten erhalten werden. Als Hauptprodukte wurden die 1,2,3-trisubstituierten Benzolderivate **117**, mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten (**R** = **Alkyl**, **Aryl**) am anellierten Ring und dem sterisch anspruchsvollerem Substituenten am Alkin (**TMS**), bevorzugt gebildet.

Der direkte Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der literaturbekannten, komplementären Palladium-katalysierten gekreuzten [4+2]-Benzanellierung nach YAMAMOTO und GEVORGYAN zeigte, dass unter Palladium-Katalyse genau die gegensätzlichen 1,2,3-trisubstituierten Benzolderivate **118** als Hauptisomere, mit dem sterisch anspruchsvolleren Rest (**TMS**) am anellierten Ring und dem sterisch weniger anspruchsvollen Rest (**R** = **Alkyl**, **Aryl**) am Alkin, bevorzugt erhalten wurden.

Durch die Verwendung des Kobalt-Katalysatorsystems war es demzufolge erstmals möglich die 1,2,3-trisubstituierten Benzolderivate **117** als Hauptprodukte in der gekreuzten [4+2]-Benzanellierung zu erhalten und somit die Substratbreite der Reaktion um ein weiteres, durch andere Methoden nur schwer zugängliches Benzolderivat, zu erweitern.

#### 4.1.2. Ausblick für die gekreuzte [4+2]-Benzanellierung

Eine interessante Fortsetzung des Projektes könnte aus der Derivatisierung der unsymmetrisch substituierten 1,2,3-trisubstituierten Benzolderivate **117** bestehen. Dessen desilylierte Produkte **119** sollten das Potential besitzen, durch Cyclisierung der Alkin-Funktion in die unsymmetrisch funktionalisierten Phenanthrene **154/155** überführt zu werden (Schema 63).



**Schema 63:** Mögliche Synthese von unsymmetrisch funktionalisierten Phenanthrenen **154/155** und Cyclopentan-haltigen polyaromatischen Kohlenwasserstoffen **156**.

Die Schwierigkeit bei dieser Cyclisierung liegt dabei in der gezielten Aktivierung der Alkin-Funktion in der C2-Position, da diese durch die beiden Substituenten in C1- und C3-Position sterisch gehindert ist. Mehrere Methoden für eine solche Cyclisierung wurden in der Literatur bereits beschrieben. Zum einen können Platin(II)-Salze in aprotisch unpolaren Lösungsmitteln verwendet werden,<sup>[128]</sup> zum anderen kann das Alkin durch ein reaktives Kation, wie beispielsweise ein Iodoniumion, aktiviert und cyclisiert werden.<sup>[129]</sup> Hierfür wäre es denkbar, die in dieser Arbeit ebenfalls entwickelte, neuartige Methode zur direkten anodischen Oxidation von Iodiden zu Iodoniumionen zu verwenden.

Sollte eine solche Iodoniumionen-vermittelte Cyclisierung zu dem Iod-substituierten Phenanthren **155** realisierbar sein, besteht zudem die Möglichkeit, durch eine photochemische Aktivierung, einen weiteren Ringschluss zu dem Cyclopentan-haltigen polyaromatischen Kohlenwasserstoff **156** zu ermöglichen.<sup>[129]</sup> Für beide Verbindungsklassen besteht seit langem ein großes Interesse in der Erforschung ihrer chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften, was eine Untersuchung solcher Reaktionen im Hinblick auf die Derivatisierung der [4+2]-Benzanellierungsprodukte interessant gestaltet.<sup>[130]</sup>

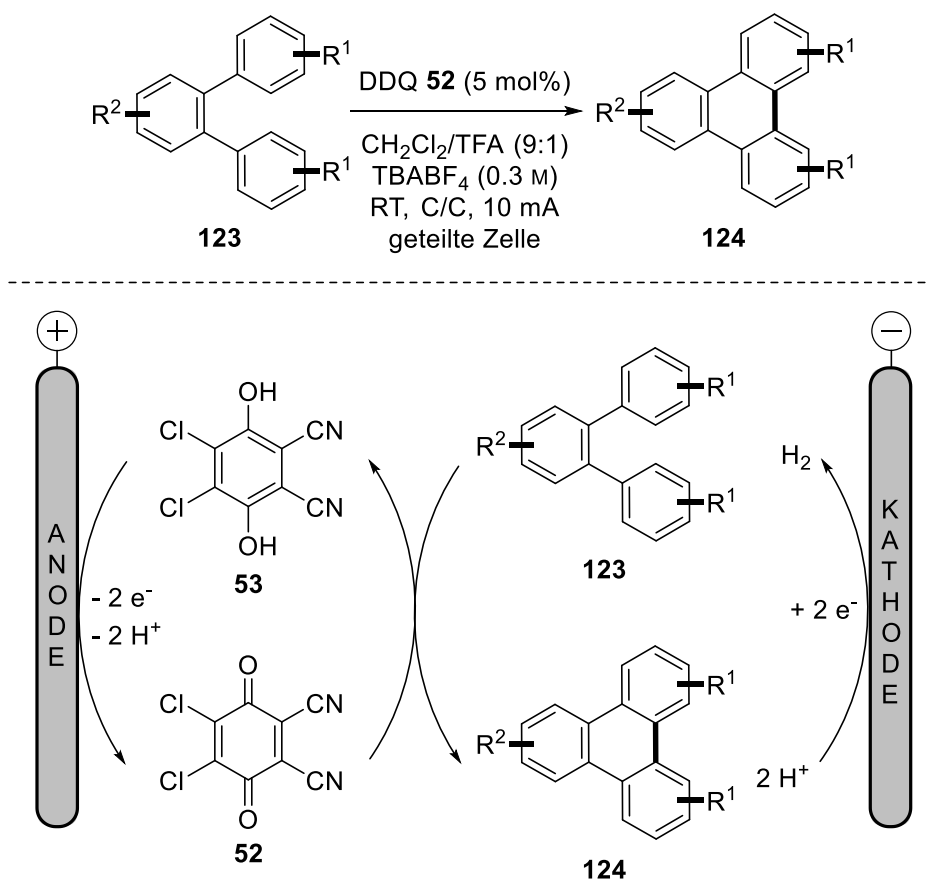
## **4.2. Elektrochemisch DDQ-medierte oxidative Kupplung von Polyaromaten**

### **4.2.1. Zusammenfassung der Ergebnisse**

Im Rahmen dieses Projektes wurde eine neuartige Methode für die elektrochemische intramolekulare oxidative Kupplung von Polyaromaten mittels einer indirekten anodischen Oxidation entwickelt. Die Elektrolyse wurde unter galvanostatischen Bedingungen in einer geteilten Elektrolysezelle an Kohlefaserelektroden, unter Verwendung von DDQ **52** als Redoxmediator und einem Gemisch aus TBABF<sub>4</sub> als Leitsalz, Dichlormethan als Lösungsmittel und Trifluoressigsäure als Additiv durchgeführt (Schema 64).

Neben der detaillierten Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden die mechanistischen Vorgänge des Redoxprozesses der indirekten anodischen Oxidation mittels Cyclovoltammetrie näher untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Säureadditiv essentiell für eine erfolgreiche oxidative Kupplung der Aromaten ist. So wurde beobachtet, dass die Redoxpotentiale des Mediators DDQ in Dichlormethan ohne Säureadditiv

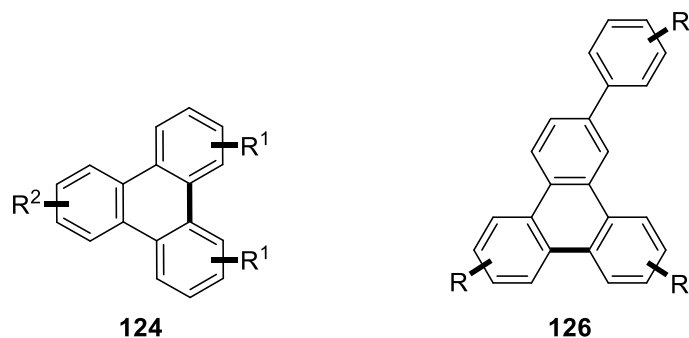
( $E^0 = -0.21$  V und  $E^0 = 0.64$  V vs. Ag/AgCl ( $\text{KCl}_{\text{sat}}$ )) zu niedrig sind, um eine Oxidation des Substrates zu ermöglichen. Erst die Zugabe des Säureadditivs führte zu einer Verschiebung der Oxidationspotentiale zu positiven Werten ( $E^0_{\text{ox1}} = 0.76$  V und  $E^0_{\text{ox2}} = 1.10$  V vs. Ag/AgCl ( $\text{KCl}_{\text{sat}}$ )), wodurch eine Reaktion stattfand.



**Schema 64:** Entwickelte elektrochemische DDQ-medierte oxidative Kupplung von Polyaromaten.

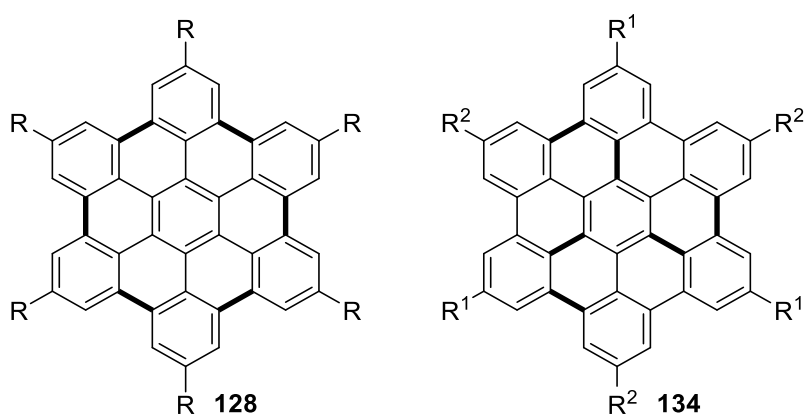
Im Anschluss an die mechanistischen Untersuchungen und die Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden verschiedene *ortho*-Therphenyle **123** und 1,2,4-Triphenylbenzole **125**, die über eine SUZUKI-Kreuzkupplung oder eine Kobalt-katalysierten [2+2+2]-Cyclotrimerisierung in sehr guten Ausbeuten hergestellt wurden, in der Reaktion auf ihre Anwendbarkeit und Limitierungen untersucht.

Es konnten elektronenneutrale-, elektronenarme- und elektronenreiche Triphenylene **124** bei diesen Umsetzungen in guten bis exzellenten Ausbeuten und Stromausbeuten erhalten werden. Im Gegensatz hierzu ließen sich im Fall der 1,2,4-Triphenylbenzole **125** ausschließlich die elektronenreichen Derivate in die entsprechenden Quaterphenylene **126** überführen, die elektronenarmen und neutralen Derivate zeigten hingegen keinerlei Reaktivität (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Dargestellte Triphenylene **125** und Quaterphenylene **126**. Die geknüpften Bindung ist hervorgehoben.

Der große Vorteil der elektrochemischen DDQ-medierten oxidativen Kupplung, gegenüber den klassischen Methoden unter Verwendung stöchiometrischer Mengen an Oxidationsmittel, konnte zudem in der Synthese verschiedener Hexabenzocoronene **128** und **134**, ausgehend von den Hexaphenylbenzolderivaten **127** und den 1,3,5-Tris(biphenyl)benzolen **132**, verdeutlicht werden (Abbildung 18).



**Abbildung 18:** Dargestellte Coronone **128** und **134**. Die geknüpften Bindungen sind hervorgehoben.

Beispielsweise wurde für die Umsetzung von 1.00 g Hexa-*tert*-butylphenylbenzol **127b** zum Hexa-*tert*-butylcoronen **128b** ( $R = tBu$ ) unter der klassischen stöchiometrischen Methode 1.56 g DDQ benötigt, um alle sechs C–C-Bindungen zu knüpfen, während unter den elektrochemisch medierte Bedingungen lediglich 13 mg benötigt wurden. Dies hatte zum einen den Vorteil, dass weniger Nebenprodukte durch eine Überoxidation des Produktes auftraten, zum anderen, dass die Menge an giftigen Abfallprodukten verringert wurde, was gleichzeitig zu einer erheblichen Vereinfachung bei der Aufreinigung des Reaktionsgemisches führte.

Die Ergebnisse zeigen, dass die elektrochemische DDQ-medierte oxidative Kupplung von Polyaromaten eine neuartige, direkte und effiziente, atomökonomische Methode ist, welche das Spektrum der SCHOLL-Reaktionen erweitert und einen Lösungsansatz für die seit langem bestehende Problematik der Verwendung stöchiometrischer Mengen an Oxidationsmittel liefert.

#### 4.2.2. Ausblick für die elektrochemisch DDQ-medierte oxidative Kupplung von Polyaromaten

Bei den bisherigen Untersuchungen zur SCHOLL Reaktion zeigte sich, dass vor allem elektronenneutrale als auch elektronenarme Polyaromaten nur in wenigen Fällen mit DDQ als Oxidationsmittel eine Kupplung eingehen. Dies ist in vielen Fällen auf das zu hohe Oxidationspotential ( $E_{\text{ox}} > 1.8 \text{ V}$ ) der Verbindungen zurückzuführen. Zu den gleichen Ergebnissen kamen auch RATHORE *et al.* in ihren Untersuchungen zur stöchiometrischen DDQ vermittelten SCHOLL-Reaktion.<sup>[52d,65a]</sup> Es ist daher nötig einen weiteren Redoxmediator für diesen Anwendungsbereich zu finden, welcher sich elektrochemisch regenerieren lässt. Für elektronenneutrale oder elektronenarme Substrate werden in der Regel Eisen(III)-chlorid oder Molybdän(V)-chlorid in Kombination mit einer LEWIS-Säure verwendet.<sup>[51g]</sup> Eine *in situ* Regeneration dieser Verbindungen ist allerdings unter elektrochemischen Bedingungen, aufgrund der verwendeten Lösungsmittel und Additive in einem mediierten Prozess nur schwer realisierbar.

Eine Möglichkeit bieten hypervalente Iod-Verbindungen, wie sie bereits von KITA *et al.* in stöchiometrischen Mengen in oxidativen Kupplungen verwendet werden.<sup>[64]</sup> Dieser berichtete zudem von der elektrochemischen Synthese von (4-Methoxyphenyl)-iodonium(III)-difluorid bei einem Potential von 1.9 V vs. SCE mit dessen Hilfe Verbindungen mit einem Potential weit über 2.0 V oxidiert werden konnten.<sup>[45a,131]</sup> Des Weiteren berichteten GHORAI *et al.* von der erfolgreichen Umsetzung von elektronenneutralen 1,2,4-Triphenylbenzolen unter Verwendung von PIFA und  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$ , welche unter der DDQ-medierten Reaktion keine Reaktivität zeigten.<sup>[113]</sup>

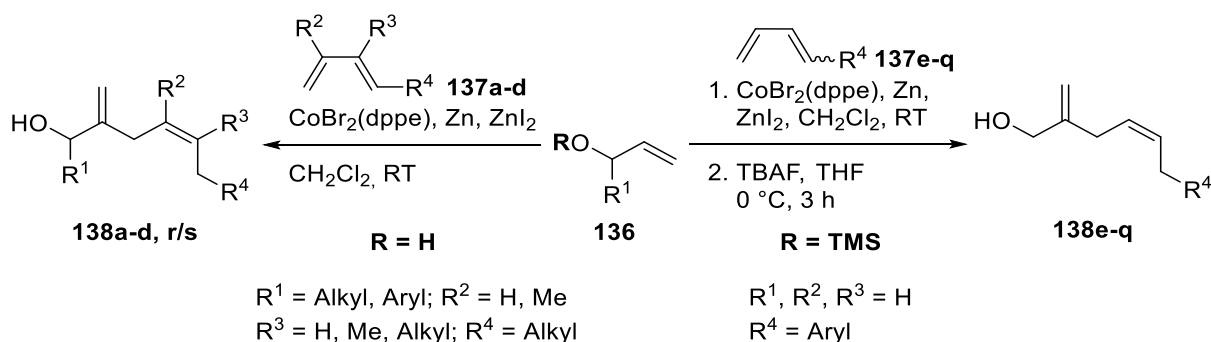
Daher wäre es denkbar, diese Untersuchungen als einen Ansatzpunkt für die Entwicklung eines weiteren elektrochemisch mediierten Redoxsystems für die oxidative Kupplung von Polyaromaten mit Oxidationspotentialen größer 1.9 V zu verwenden.

## 4.3. Elektrochemische Veretherung von 1,4-Dienolen

### 4.3.1. Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieses Projektes wurde die Veretherung von 1,4-Dienolen **138** durch elektrochemisch generierte Elektrophile zu Tetrahydrofuran- und Pyran-Derivaten **144/145** und **149** untersucht.

Zunächst wurde ein Protokoll für die effiziente Synthese der 1,4-Dienole **138**, mittels der im Arbeitskreis HILT entwickelten Kobalt-katalysierten 1,4-Hydrovinylierung zwischen terminalen Alkenen **136** und Buta-1,3-dienen **137**, ausgearbeitet. In Abhängigkeit des Substitutionsmusters des Buta-1,3-diens **137** wurde die 1,4-Hydrovinylierung zum einen direkt mit Allylalkohol (**136a**), zum anderen mit Allyloxytrimethylsilan (**136b**) und anschließender Desilylierung durchgeführt (Schema 65). Die unterschiedlich substituierten 1,4-Dienole **138** konnten regioselektiv in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten werden.

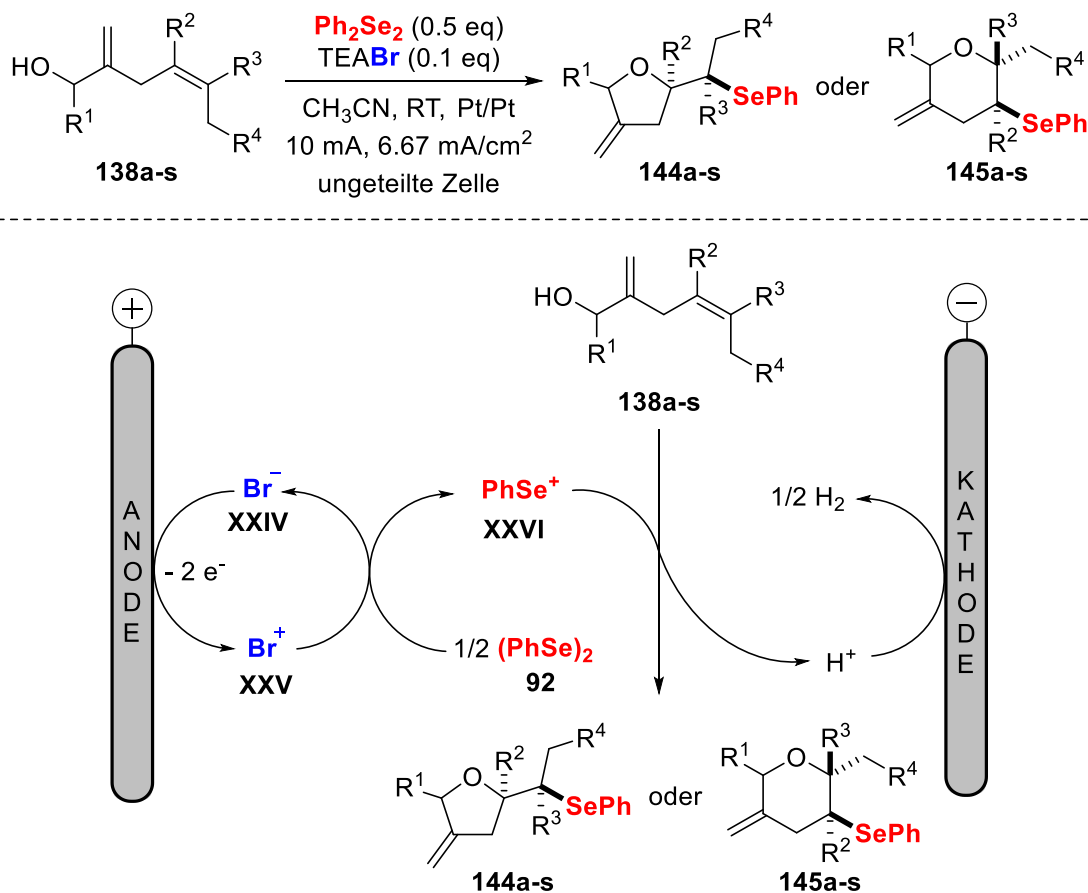


**Schema 65:** Kobalt-katalysierte 1,4-Hydrovinylierung zur Synthese der 1,4-Dienole **138**.

Die 1,4-Dienole **138** wurden im Anschluss erfolgreich mittels elektrochemisch generierter Seleniumionen in die Tetrahydrofuran- oder Pyran-derivate **144/145** überführt. Hierfür wurden die 1,4-Dienole **138** zusammen mit Diphenyldiselenid **92** und Tetra-*N*-ethylammoniumbromid (TEABr) in Acetonitril als Lösungsmittel in einer ungeteilten Elektrolysezelle an Platinelektroden bei einer konstanten Stromstärke von 10 mA (6.67 mA/cm<sup>2</sup>) bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 66). Bei den Elektrolysen handelte es sich um indirekte Zweielektronen anodische Oxidationen, bei denen die Phenylselenenyl-Kationen **XXVI**, durch Bromid-Ionen **XXIV** als Redoxmediator, aus Diphenyldiselenid **92** *in situ* generiert und direkt mit den 1,4-Dienolen **138** umgesetzt wurden.

Abhängig vom Substitutionsmuster der 1,4-Dienole **138** wurden entweder die Tetrahydrofurane **144** oder Pyrane **145** bevorzugt gebildet und in guten bis exzellenten

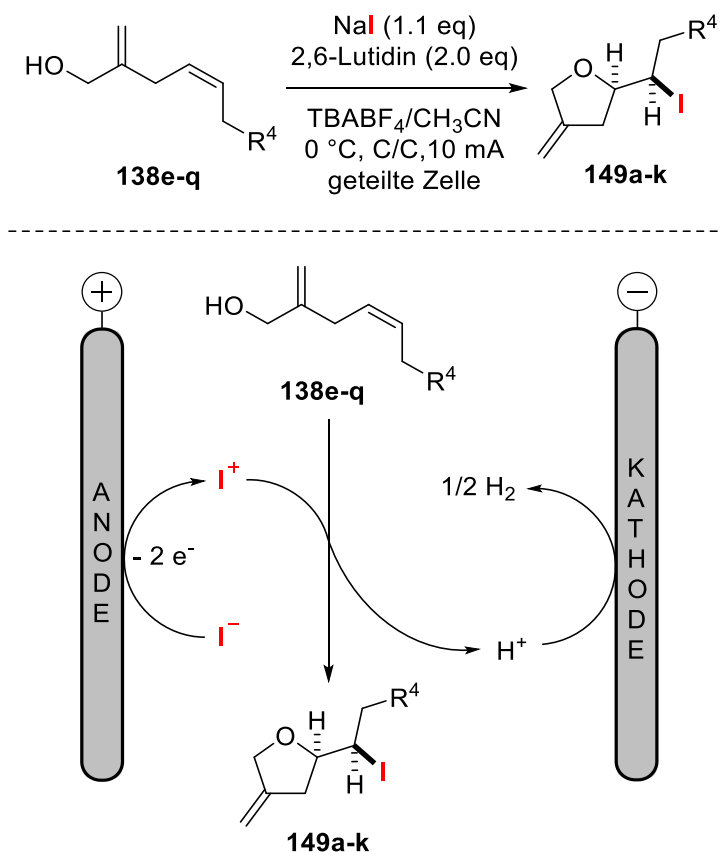
Regioselektivitäten und absoluter Kontrolle der Diastereoselektivität erhalten. Die Ausbeuten und Stromausbeuten waren dabei meist akzeptabel bis gut.



**Schema 66:** Elektrochemische Seleniumionen-vermittelte Veretherung von 1,4-Dienolen **138**.

In Analogie zu der elektrochemischen Seleniumionen-vermittelten Veretherung der 1,4-Dienole **138** wurde in einem zweiten Ansatz eine neuartige Methode unter Verwendung von *in situ* generierten Iodoniumionen entwickelt. Für die Iodoniumionen-vermittelte Veretherung wurden die 1,4-Dienole **138** zusammen mit Natriumiodid, 2,6-Lutidin als Base, Tetra-*N*-butylammoniumtetrafluorborat ( $\text{TBABF}_4$ ) als Leitsalz und dem Lösungsmittel Acetonitril in einer geteilten Elektrolysezelle an Kohlefaserelektroden bei einer konstanten Stromstärke von 10 mA bei 0 °C umgesetzt (Schema 67). Die Iodoniumionen wurden bei den Umsetzungen aus den entsprechenden Iodiden in direkten Zweielektronen anodischen Oxidationen *in situ* gebildet und mit den 1,4-Dienolen **138** umgesetzt. Als Testsubstrate, um die Anwendbarkeit und Limitierungen dieser Elektrolyse zu untersuchen, wurden die C6-Aryl-substituierten 1,4-Dienole **138e-q** verwendet.





**Schema 67:** Iodonium-vermittelte Veretherung von 1,4-Dienolen **138**.

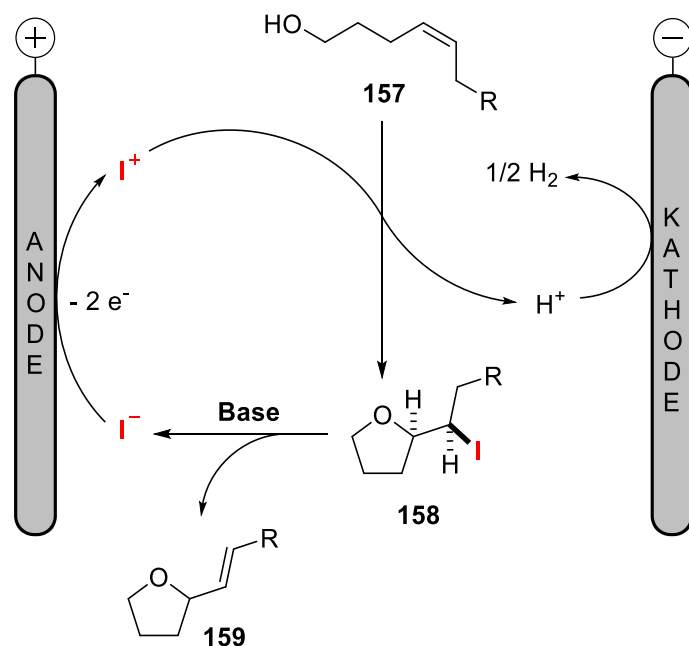
Die Umsetzungen der 1,4-Dienole **138e-q** lieferten die entsprechenden Tetrahydrofurane **149a-k** in guten Ausbeuten und Stromausbeuten unter vollständiger Kontrolle der Regio- und Diastereoselektivität. Dabei verläuft die Reaktion hochselektiv, es wurde weder eine Iodierung der *exo*-cyclischen Doppelbindung als auch des aromatischen Restes (R<sup>4</sup>) beobachtet.

#### 4.3.2. Ausblick für die elektrochemische Veretherung von 1,4-Dienolen

Es wurden im Rahmen dieses Projektes allgemeine Synthesestrategien für Kationen-vermittelte Veretherungen, am Beispiel von 1,4-Dienolen **138** mit verschiedenen Substitutionsmustern und Funktionalitäten, vorgestellt. Von daher ist es denkbar, dass diese Methoden auch für andere Veretherungen oder auch Lactonisierungen erfolgreich angewendet werden können. Besonders die Iodoniumionen-vermittelte Veretherung besitzt hierbei großes Potential, da der verbleibende Iod-Substituent vielseitig in Folgereaktionen verwendet werden kann.

Des Weiteren wäre es interessant zu untersuchen, ob eine Iodoniumionen-medierte Alkoxylierung unter elektrochemischen Bedingungen möglich wäre (Schema 68). Über eine elektrochemische medierte Reaktion, bei der Iodoniumionen nicht nur als Elektronentransferreagenz dienen, sondern direkt mit dem Molekül eine chemische Reaktion eingehen, ist bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden.

Für eine solche Reaktionskaskade müsste zunächst der ungesättigte Alkohol **157** in einer Alkoxylierung mit dem Iodoniumion zum Zwischenprodukt **158** reagieren. In einem nachfolgenden Schritt würde der Iod-Substituent, im einfachsten Fall durch eine Base, eliminiert werden. Das so frei werdende Iodid kann in einer anodischen Oxidation zu einem weiteren Iodoniumion oxidiert werden und einen weiteren Reaktionszyklus eingehen. Gleichzeitig würden alle in den Reaktionsschritten entstehenden Protonen an der Kathode zu elementarem Wasserstoff reduziert.



**Schema 68:** Iodoniumionen-medierte Reaktionssequenz der Alkoxylierung von **157**.

Eine solche Reaktionssequenz hätte im idealen Fall den Vorteil, dass neben dem Substrat keinerlei stöchiometrische Mengen an Reagenzien eingesetzt werden müssten. Dies würde die Reaktion zu einer direkten, effizienten und atomökonomischen Methode machen.

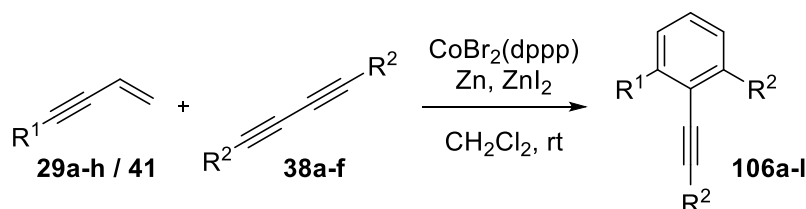
## 5. Conclusion and Outlook

### 5.1. Cobalt-Catalysed Crossed [4+2]-Benzannulation of 1,3-Enynes and Buta-1,3-diynes

#### 5.1.1. Summary of the Results

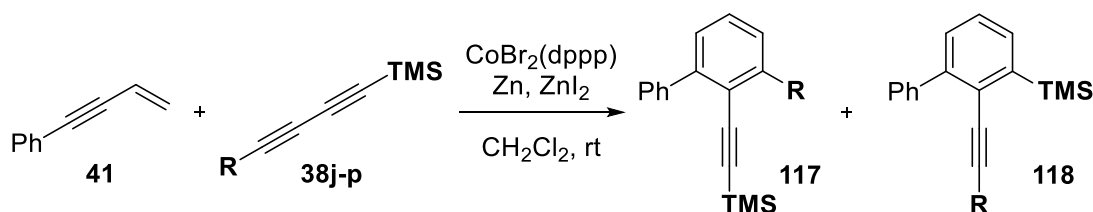
The cobalt-catalyzed crossed [4+2]-benzanullation of C4-substituted 1,3-enynes **29/41** with disubstituted buta-1,3-diynes **38** was realized by the use of the HILT catalyst consisting of the pre-catalyst  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$ , the reducing agent zinc powder, the LEWIS acid zinc iodide and methylene dichloride as solvent.

First, reactions between C4-substituted 1,3-enynes **29a-h/41** and symmetrical buta-1,3-diynes **38a-f** were investigated resulting in 1,2,3-trisubstituted benzene derivatives **106a-l** as product. The reactions proceeded in absolute control of regioselectivity and products with the alkyne functionality in C2-position were formed exclusively. The present reaction tolerated a wide range of functional groups, affording the 1,2,3-trisubstituted benzenes **106a-l** in acceptable to good yields (scheme 69).



**Scheme 69:** Developed cobalt-catalyzed crossed [4+2]-benzanullation.

Moreover, the crossed [4+2]-benzannulation of the phenyl-substituted 1,3-enyne **41** and various unsymmetrical substituted buta-1,3-diynes **38j-p** was investigated using the cobalt-catalyst system (scheme 70).



**Scheme 70:** Regiodivergent cobalt-catalyzed crossed [4+2]-benzannulation.

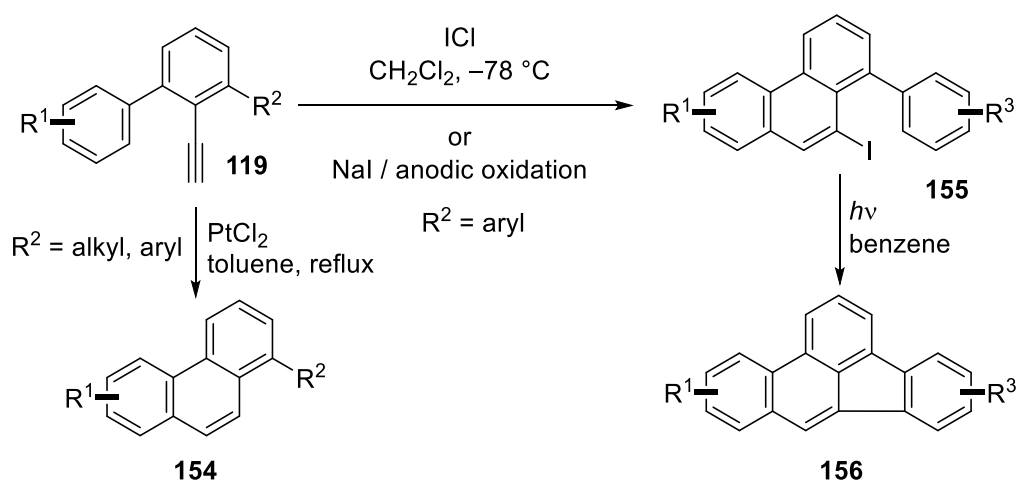
The reactions resulted in the formation of two regioisomeric 1,2,3-trisubstituted benzene derivatives **117** and **118** in acceptable to good yields and good to very good regioselectivities. As major products the 1,2,3-trisubstituted benzene derivatives **117** were obtained, with the sterically less hindered substituent (**R** = **alkyl**, **aryl**) at the annulated benzene ring and the sterically more hindered substituent (**TMS**) at the alkyne moiety.

The comparison of these results with those of the literature known and complementary palladium(II)-catalyzed crossed [4+2]-benzannulation of YAMAMOTO and GEVORGYAN showed, that under palladium-catalysis the opposite regioisomeric 1,2,3-trisubstituted benzene derivatives **118** were formed predominantly, with the sterically more hindered substituent (**TMS**) at the annulated benzene ring and the sterically less hindered substituent (**R** = **alkyl**, **aryl**) at the alkyne moiety.

Consequently, the use of the cobalt-catalyzed system resulted in the unprecedented synthesis of 1,2,3-trisubstituted benzenes of type **117** as major product in the crossed [4+2]-benzannulation, which broadened the scope of this reaction leading to a new type of products not easily accessible by other methods.

### 5.1.2. Outlook of the Crossed [4+2]-Benzannulation

An interesting sequel of this project could be consist of a derivatization of the unsymmetrical 1,2,3-trisubstituted benzene derivatives **117**. Their desilylated products **119** are potential substrates for the synthesis of unsymmetrical functionalized phenanthrenes **154/155** by cyclization of the alkyne functionality (scheme 71).



**Scheme 71:** Possible synthesis of unsymmetrical functionalized phenanthrenes **154/155** and cyclopentane fused polyaromatic hydrocarbons **156**.

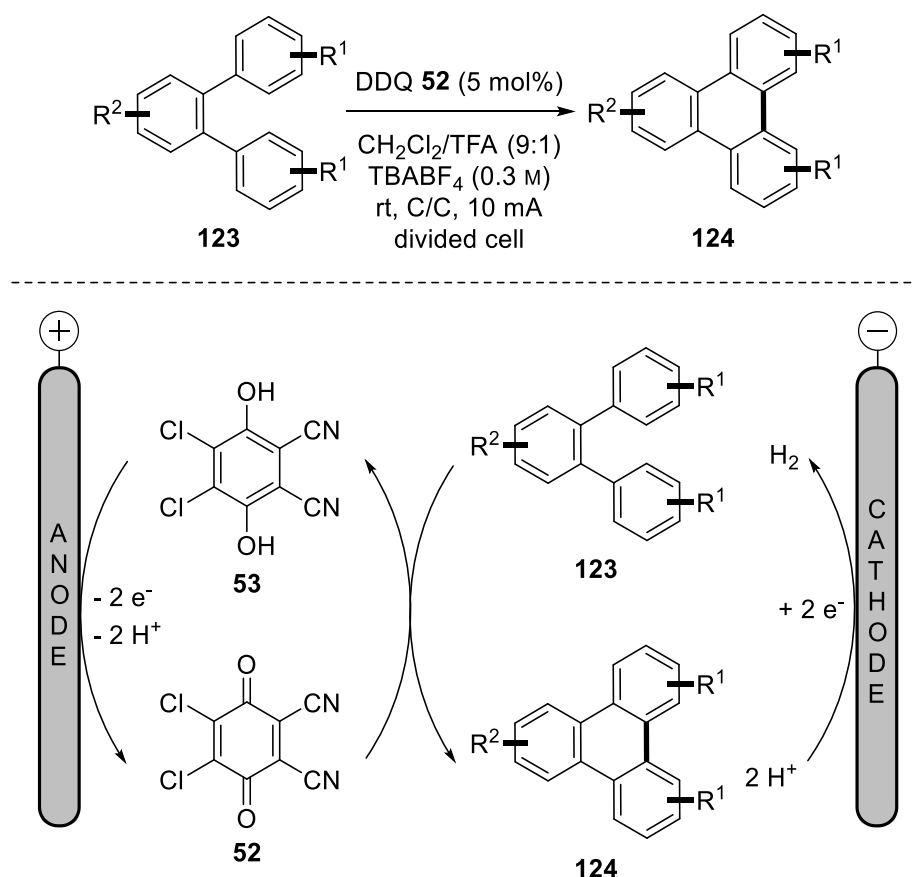
The challenge by this cyclization will be in the selective activation of the alkyne function in C2-Position, due to the sterically hindrance by the two substituents in C1- and C3-position. A few methods for such reactions have been reported in literature: for one thing palladium(II) salts in aprotic nonpolar solvents have been used,<sup>[128]</sup> for another thing the alkyne can be cyclized by using reactive cations, e.g. iodonium ions.<sup>[129]</sup> A possible method for their generation could also be the novel direct anodic oxidation of iodides to iodonium ions reported in this thesis.

If an iodonium ion mediated cyclisation for the synthesis of iodide substituted phenanthrenes **155** were successful, a photo chemically follow-up reaction of those substrates toward cyclopentane fused polyaromatic hydrocarbons **156** could be an option for further derivatization.<sup>[129]</sup> Both substrate classes have been of great interest due to their high chemical, physical and biological activities, which makes them a target for further investigations on the derivatization of [4+2]-benzannulation products.<sup>[130]</sup>

## 5.2. Electrochemical DDQ-Mediated Oxidative Coupling of Polyaromatics

### 5.2.1. Summary of the Results

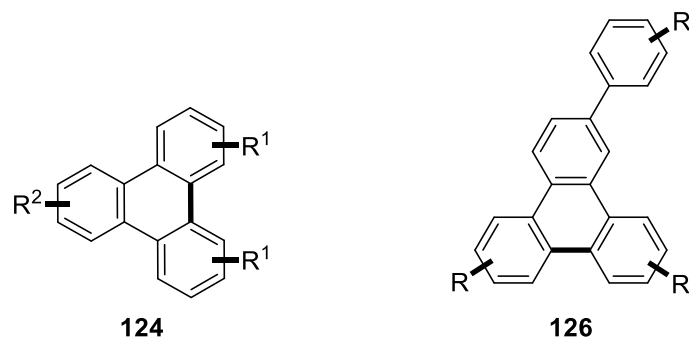
In this project a novel method for the electrochemical intramolecular oxidative coupling of polyaromatics by indirect anodic oxidation was developed. The electrolysis was conducted under galvanostatic conditions in a divided cell equipped with carbon fiber electrodes using DDQ **52** as redox mediator in a mixture of TBABF<sub>4</sub> as supporting electrolyte, methylene dichloride as solvent and trifluoroacetic acid as additive (scheme 72). Next to a detailed optimization of the reaction conditions, mechanistic investigations toward the redox processes of the indirect anodic oxidation were made by cyclic voltammetry. These investigations showed, that the acid additive has a major influence on a successful oxidative coupling of the aromatics. It was observed, that the redox potentials of the mediator DDQ **52** in methylene dichloride are too low without any additive ( $E^0 = -0.21$  V and  $E^0 = 0.64$  V vs. Ag/AgCl (KCl<sub>sat</sub>)) to undergo an oxidation of the substrate. The addition of acid resulted in a shift toward more positive values of the oxidation potentials ( $E_{ox1}^0 = 0.76$  V and  $E_{ox2}^0 = 1.10$  V vs. Ag/AgCl (KCl<sub>sat</sub>)) and enabled an oxidation reaction.



**Scheme 72:** Developed electrochemical DDQ-mediated oxidative coupling of polyaromatics.

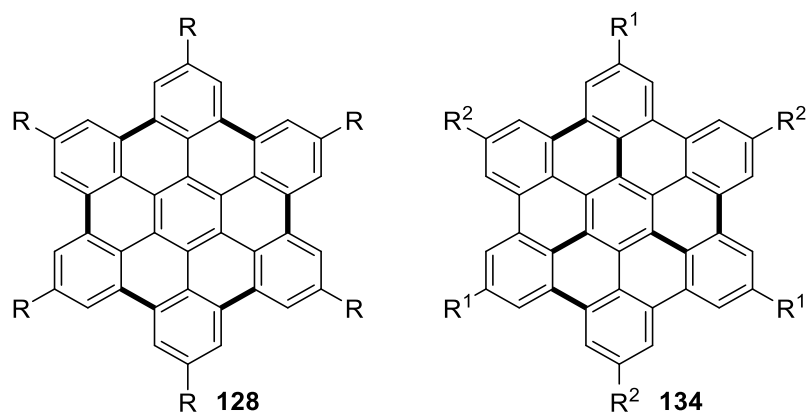
Next to the mechanistic studies and optimization of the reaction conditions, several *ortho*-therphenyl derivatives **123** and 1,2,4-triphenylbenzenes **125** have been applied in the electrochemical DDQ-mediated oxidative coupling reaction to show their applicability and limitations. The starting materials for this transformations were synthesized by SUZUKI-type cross coupling or cobalt-catalyzed [2+2+2]-alkyne cyclotrimerization and they were obtained in good to very good yields.

In the following electrochemical reaction the *ortho*-therphenyl derivatives **123** with electron neutral, electron poor and electron rich substituents could be transformed into the triphenylenes **124** in good to very good yields and current efficiencies. In contrast to that, only 1,2,4-triphenylbenzene derivatives **125** with electron donating functional groups could be converted toward the corresponding quaterphenylene derivatives **126**. Neither the electron neutral nor the electron poor 1,2,4-triphenylbenzenes **125** showed any reactivity (figure 19).



**Figure 19:** Synthesized Triphenylenes **125** and Quaterphenylenes **126**. The newly formed bond is marked.

The great advantage of the electrochemical DDQ-mediated oxidative coupling in contrast to classic methods using stoichiometric amounts of oxidizing agent could be even more clarified by the synthesis of various hexabenzocoronenes **128** and **134** from their corresponding hexaphenylbenzene derivatives **127** and 1,3,5-tris(biphenyl)benzenes **132** (figure 20).



**Figure 20:** Synthesized coronenes **128** and **134**. The newly formed bond is marked.

To illustrate the positive effects of the indirect electrochemical coupling a simple comparison was made: For the formation von hexa-*tert*-butylcoronene **128b** ( $R = t\text{Bu}$ ), the classical chemical DDQ oxidation on one gram scale starting material utilized 1.56 gram DDQ to achieve the coupling of all six C–C-bonds, resulting in a corresponding amount of spent as well as unreacted DDQ which had to be separated from the desired product. In contrast, the indirect electrochemical DDQ-mediated oxidation utilized 13 milligrams of DDQ. The reduced amount in oxidizing agent led to less formation of side products by over-oxidation and simplified the work-up of the reaction significantly.

Consequently, the electrochemical DDQ-mediated oxidative coupling of polyaromatic compounds broadens the scope of the SCHOLL-reaction. The reaction is a first approach to solve the problem with the use of over-stoichiometric amounts of oxidizing agent and as a consequence thereof serves as novel, direct and efficient atom economic method for such transformations

### 5.2.2. Outlook of the Electrochemical DDQ-Mediated Oxidative Coupling of Polyaromatics

Investigations to the SCHOLL reaction showed so far, that especially electron neutral and electron poor polyaromatics rarely undergo C–C coupling with DDQ as oxidizing agent. A reason might be a too high value of the oxidation potentials ( $E_{\text{ox}} > 1.8 \text{ V}$ ) of those substrates. In their independent research RATHORE *et al.* came to the same results using stoichiometric amounts of DDQ for C–C coupling.<sup>[52d,65a]</sup> To achieve a selective C–C coupling for those substrates it might be necessary to figure out another redox mediated system which is suitable for such applications. Typical stoichiometric reagents for those transformations are iron(III) chloride and molybdenum(V) chloride in combination with a strong LEWIS acid. However, the *in situ* regeneration of such oxidizing agents might be hard to realize under electrochemical conditions, due to the difference in the used solvent and additives used in both reactions.<sup>[51g]</sup>

The use of hypervalent iodine reagents could be a possibility, since KITA *et al.* have reported about their stoichiometric application in the oxidative C–C coupling of aromatics. In addition they also reported about the electrochemical synthesis of (4-methoxyphenyl)iodonium(III) difluoride at a potential of 1.9 V vs. SCE. Using this hypervalent iodine reagent, substrates with a potential far above 2.0 V could be oxidized.<sup>[45a,131]</sup> Moreover, GHORAI *et al.* have reported about the successful conversion of electron neutral 1,2,4-triphenylbenzenes, which showed no reactivity in the DDQ-mediated reaction, by the use of PIFA and  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$ .<sup>[113]</sup>

Those results could be a good starting point for the investigation of another electrochemical redox system for the oxidative coupling of polyaromatics with oxidation potentials higher than 1.9 V.

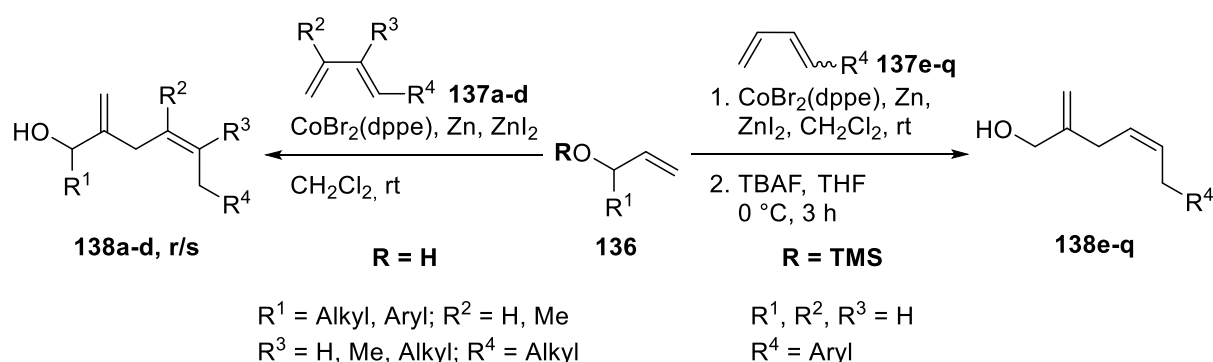


## 5.3. Electrochemical Etherfication of 1,4-Dienols

### 5.3.1. Summary of the Results

In this project the etherfication of 1,4-dienols **138** toward tetrahydrofuran and pyran derivatives **144/145** and **149** by electrochemical generated electrophiles was investigated.

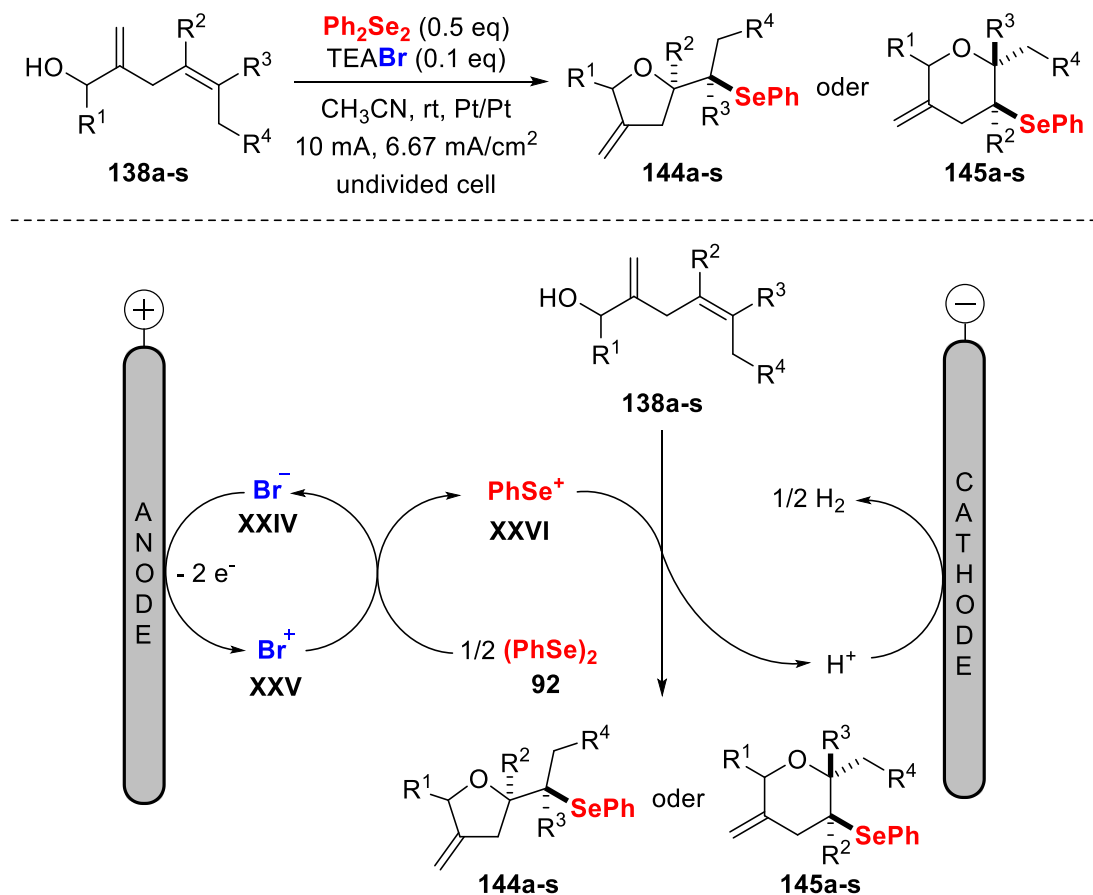
First a protocol for the efficient synthesis of 1,4-dienols **138** using the in the HILT group well established cobalt-catalyzed 1,4-hydrovinylation between terminal alkenes **136** and buta-1,3-dienes **137** was elaborated. Depending on the substitution pattern of the buta-1,3-dienes **137** the 1,4-hydrovinylation was conducted either with allyl alcohol **136a** or allyloxytrimethylsilane **136b** (scheme 73). A broad range of different substituted 1,4-dienols **138** were obtained regioselectively in good to excellent yields.



**Scheme 73:** Cobalt-catalyzed 1,4-hydrovinylation for the synthesis of 1,4-dienols **138**.

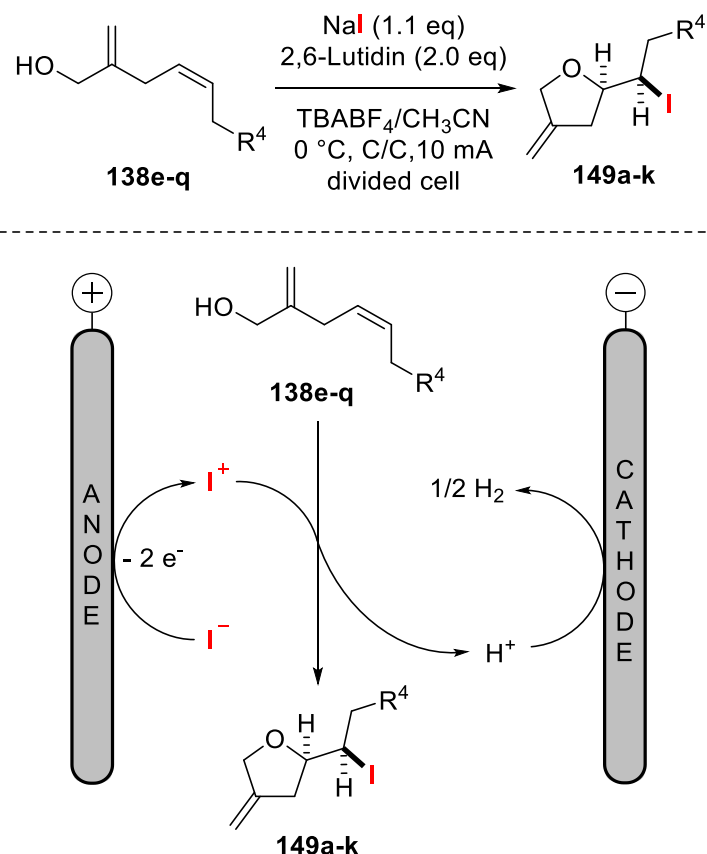
Following this, the 1,4-dienols **138** were successfully converted into the tetrahydrofuran and pyran derivatives **144/145** by the use of electrochemically generated selenium ions. The electrolysis was conducted using the 1,4-dienol **138** in combination with diphenyl diselenide **92** and tetra-*N*-ethylammonium bromide (TEABr) in acetonitrile as solvent in an undivided electrolysis cell equipped with platinum foil electrodes applying a constant current of 10 mA (6.67 mA/cm<sup>2</sup>) at room temperature (scheme 74). The reaction proceeds *via* an indirect two electron anodic oxidation, whereas the phenylselenenyl cation **XXVI** was generated *in situ* from oxidation of diphenyl diselenide **92** by bromide ions **XXIV**, which serve as redox mediator. The phenylselenenyl cation **XXIV** reacts subsequently with the 1,4-dienol **138** toward the product.

Depending on the substitution pattern of the 1,4-dienols **138** either tetrahydrofuran derivatives **144** or pyran derivatives **145** were formed predominantly and the products were obtained in good to excellent regioselectivities and in absolute control of the diastereoselectivity. The yields and current yields were acceptable to good.



**Scheme 74:** Electrochemical selenoetherification of 1,4-dienols **138**.

In analogy to the previous selenoetherification of the 1,4-dienols **138** the iodoetherification of the same substrates was investigated in a second attempt by the use of *in situ* electrochemically generated iodonium ions. To achieve such a transformation, the 1,4-dienol **138** was electrolyzed with sodium iodide, 2,6-lutidin as base, tetra-*N*-butylammonium tetrafluoroborate ( $\text{TBABF}_4$ ) as conductive salt and acetonitrile as solvent in a divided electrolysis cell equipped with carbon fiber electrodes at a constant current of 10 mA at  $0^\circ\text{C}$  (scheme 75). Thereby, the iodonium ions were generated *in situ* by a direct two electron anodic oxidation of the iodides. The iodonium ion reacts subsequently with the 1,4-dienol **138** toward the product. As model substrates C6-aryl substituted 1,4-dienols **138e-q** were used to proof the applicability of the reaction and to show their limitations.



**Scheme 75:** Electrochemical iodoetherification of 1,4-dienols **138**.

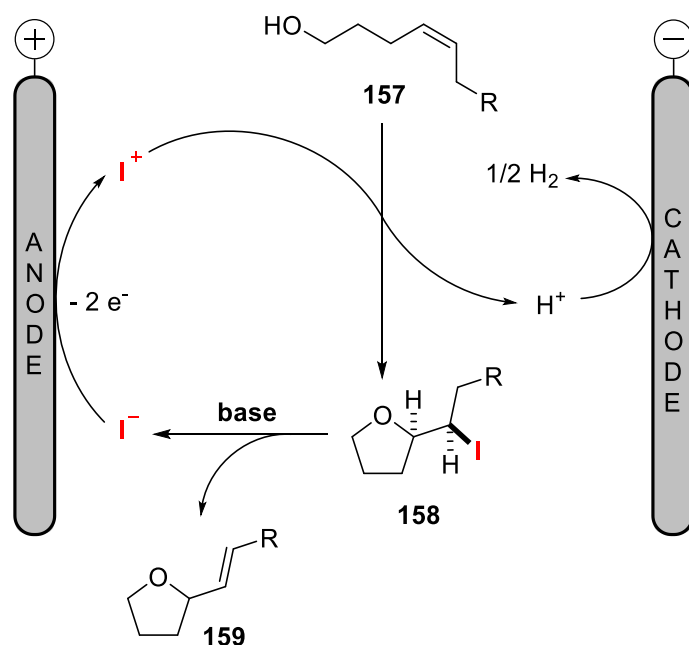
The reactions of the 1,4-dienols **138e-q** resulted in the formation of the tetrahydrofuran derivatives **149a-k** in good yields and current efficiencies in absolute control of regio- and diastereoselectivities. It is mentionable that the addition of the iodonium ion proceeds highly selective, neither iodination of the *exo*-cyclic double bond nor of the aromatic residue ( $\text{R}^4$ ) could be observed.

### 5.3.2. Outlook of the Electrochemical Etherfication of 1,4-Dienols

In this project a novel and general methods for the cation induced etherfication were elaborated using 1,4-dienols **138** with various substation pattern and functionalities as model substrates. It is obviously thinkable that these methods can be used on any other substrates for etherfications and also maybe lactonisations. Especially the iodonium ion induced etherfication represents a powerful tool, since the remaining iodide substituent can be converted multifariously in follow-up reactions.

Moreover, it might be interesting to examine, if an indirect iodonium ion mediated alkoxylation can be realized (scheme 76). About an electrochemical indirect anodic oxidation process, whereas iodonium ions act not only as electron transfer reagent, but also are involved in a chemical reaction with the substrate have not been reported in literature as yet.

To achieve such a reaction cascade the unsaturated alcohol **157** has to undergo an alkoxylation with the iodonium ion to the intermediate **158**. In a subsequent reaction step the iodide substituent has to be removed, in the simplest case by reaction with a base. The iodide will be able to undergo another two electron oxidation to an iodonium ion and re-entering a new reaction cycle. Simultaneous to this sequence the cathodic reduction of the remaining protons in solution to elemental hydrogen can take place.



**Scheme 76:** Iodonium ion mediated reaction sequence for the alkoxylation of **157**.

Such a reaction sequence might have the great advantage toward other methods, that in an ideal case no stoichiometric amounts of any reagents have to be applied. This would make the reaction to a direct, efficient and highly atom economic method.

## 6. Experimental Section

### 6.1. General Information

**$^1\text{H}$  NMR** spectra were recorded on either an AVANCE II 300 (300 MHz), AVANCE III HD 300 (300 MHz), DRX 400 (400 MHz), DRX 500 (500 MHz), AVANCE III 500 (500 MHz) or an AVANCE II 600 (600 MHz) all manufactured by *Bruker Pyhsics*. The spetra were recorded in the stated deuterated solvents at 300 K utilizing preset pulse programs in automatization or by the staff of the NMR department of the faculty of chemistry of the Philipps-Universität Marburg. The chemical shifts are given in *parts per million* (ppm) at the  $\delta$ -scale relative to the leftover proton signal of the solvent [ $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.26$  ppm,  $\delta(\text{DMSO}) = 2.50$  ppm,  $\delta(\text{CH}_3\text{CN}) = 2.10$  ppm].<sup>[132]</sup> The following abbreviations are used to describe the signals: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), quin (quintet), sext (sextet), m (multiplet) and br (broadened signal). The coupling constants ( $J$ ) are given in Hertz (Hz).

**$^{13}\text{C}$  NMR** spetra were recorded on either an AVANCE II 300 (75 MHz), AVANCE III HD 300 (75 MHz), DRX 400 (100 MHz), DRX 500 (125 MHz), AVANCE III 500 (125 MHz) or an AVANCE II 600 (150 MHz) all manufactured by *Bruker Pyhsics*. The spectra were recorded in the stated deuterated solvents at 300 K utilizing preset pulse programs in automatization or by the staff of the NMR department of the faculty of chemistry of the Philipps-Universität Marburg. The chemical shifts are given in *parts per million* (ppm) at the  $\delta$ -scale relative to the leftover carbon signal of the solvent [ $\delta(\text{CHCl}_3) = 77.16$  ppm,  $\delta(\text{DMSO-}d_6) = 39.52$  ppm,  $\delta(\text{CH}_3\text{CN}) = 2.10$  ppm].<sup>[132]</sup>

**$^{19}\text{F}$  NMR** spectra were either recorded on an AVANCE II 300 (282 MHz), AVANCE III HD 300 (282 MHz) or a DRX 400 (376 MHz) all manufactured by *Bruker Physics* in deuterated chloroform at 300 K utilizing preset pulse programs in automatization or by the staff of the NMR department of the faculty of chemistry of the Philipps-Universität Marburg. The chemical shifts are given in *parts per million* (ppm) at the  $\delta$ -scale relative to the signal of the external standard  $\text{CCl}_3\text{F}$  ( $\delta = 0$  ppm).

**Infrared spectra (IR)** were recorded on either an *Alpha-P FT-IR-Spectrometer* or a *TENSOR Series FT-IR-Spectrometer* manufactured both by *Bruker Optics*. The absorption bands are

given in wave numbers ( $\text{cm}^{-1}$ ). The intensity of the absorption bands are stated as followed: s = strong ( $>70\%$ ), medium = ( $>50\%–70\%$ ), w = weak ( $<50\%$ ), br = broadened signal.

**High-resolution mass spectra (HRMS)** were performed by the staff of the service department of the faculty of chemistry of the Philipps-Universität Marburg. For ionization of the compounds either electron-ionization (EI) at an energy of 70 eV, electrospray-ionization (ESI) or field desorption (FD) were used. HRMS (EI)-spectra were acquired using a *Finnigan MAT 95S* mass spectrometer or an *AccuTof GCv* time of flight (TOF) mass spectrometer (co. *Jeol*). HRMS (ESI)-spectra were performed on a *LTQ-FT* mass spectrometer (co. *Thermo Fisher Scientific*). HRMS (FD)-mass spectra were acquired using an *AccuTof GCv* time of flight (TOF) mass spectrometer (co. *Jeol*). An external standard was used for drift time correction. The FD-emitters were purchased from Linden *ChroMasSpec* GmbH (Bremen, Germany). The detected ion masses ( $m/z$ ) are given in u and are referred to the isotopes with the highest natural abundance.

**Gas chromatography** was carried out on a *Shimadzu GC-2010 Plus series* gas chromatograph with an *OPTIMA-5-MS* (15 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ) column. The carrier gas was helium (flow rate 30 mL/min). Detection was carried out with a flame ionization detector (FID). Combustion was done with a mixture of hydrogen (flow rate 40 mL/min) and compressed air (flow rate 400 mL/min). Following parameters were used: injection volume 1  $\mu\text{L}$ ; injection temperature 200  $^{\circ}\text{C}$ ; FID temperature 300  $^{\circ}\text{C}$ ; temperature profile of the oven: 50  $^{\circ}\text{C}$ , 1.00 min isothermal; heating rate 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  up to 150  $^{\circ}\text{C}$ ; heating rate 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  up to 180  $^{\circ}\text{C}$ ; heating rate 50  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  till ending temperature 280  $^{\circ}\text{C}$ ; additional 1.00 min isothermal.

**GC-MS spectra** were recorded utilizing an *Agilent 6890* gas chromatograph (HP-5ms column; 30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ) coupled with a *Hewlett Packard 5973* Mass Selective Detector. Ionization was accomplished by electron ionization (EI) at an energy of 70 eV. The detected ion masses ( $m/z$ ) are reported in u corresponding to the intensity of the signals as a percentage of the most intense signal.

**Melting points** (m.p.) were determined using a *Kofler* hot-stage microscope. The probe was fixed between two glass plates and heated-up slowly. For minimalization of variance a three-fold determination was performed.

**Cyclic Voltammetry-** and **Differential Puls Voltammetry** measurements were carried out on a *BAS C3 Cell Strand* and a *BAS 100 Electrochemical Analyser* using platinum or glassy

carbon disk working electrodes (2.0 mm diameter) and a platinum wire counter electrode (0.5 mm diameter). The measurements were performed in the stated organic solvents containing conductivity salt (0.1 M – 0.3 M) at room temperature. Potentials were referred to a saturated Ag/AgCl (0.3 M NaCl or sat. KCl) reference electrode. Before each experiment the surface of the working electrode was polished and cleaned thoroughly by rinsing with distilled water. The solution was purged with nitrogen before each measurement. The Differential Puls Voltammetry measurements were carried out with the same experimental setup. The pulsrates were variable while the following parameters were stated as constant in each measurement: sample width = 20 ms, pulse amplitude = 50 mV, pulse width = 50 ms, pulse period = 200 ms, quiet time = 20 s.

**X-ray crystallography** was carried out on an IPDS- (IPDS-1, co. *Stoe*) and a D8 Quest spectrometer (*Bruker-AXS*, co. *Bruker*) by the staff of the faculty of chemistry of the Philipps-Universität Marburg: *R. Riedel*, *M. Marsch* and Dr. *K. Harms*. For recording a standard graphite-monochromator (Mo-K $\alpha$ -radiation,  $\lambda = 71.073$  pm) was used. Solution and refinement of the structures were performed using *SHELXL-2013*, *SHELXL-2014*, *SHELXS-97*, *XT V2014/1* and *ShelXle-2011*. The data of the crystal structures are summarized in the crystallographic section. For illustration of the crystal structures *Diamond 3* was used.

**Electrochemical equipment:** Electrochemical reactions were carried out in undivided cells with external cooling/heating circuit or H-type cells (see figure 21/22) all custom-made by the glass blowers *J. Peilstöcker* and *M. Klein* of the service department of the faculty of chemistry of the Philipps-Universität Marburg. Electrolysis was performed using a *FUG NTN 125M-125* power supply (0–125 V, 0–1 A), a *Voltcraft LSP-1403* laboratory power supply unit (0–36 V, 0–5 A) or a *TEMNA* digital-control and programmable DC power supply (model: 72-10480, 0–30 V, 0–3 A). As electrode materials platinum plates and platinum wires (99.95% metals basis) purchased from *Alfa Aesar* and *Goldfellow* were used. Graphite plates, graphite felts, graphite foils and glassy carbon plates were purchased from *SGL Carbon Group*. Boron doped diamond electrodes on Niob were purchased from *Condias GmbH*. Carbon fiber electrode material was purchased from *R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH Germany* (item description: Carbon roving Pyrofil<sup>TM</sup> TR50S 6k/400 tex). Before use, the carbon fibers were bound together (850 mg material) and connected with a platinum wire (see figure 22).

**Thin-layer chromatography (TLC)** was carried out on prefabricated plates (silica gel 60, F254 with fluorescence indicator) manufactured by *Merck*. Detection was carried out by

fluorescence quenching with a UV lamp ( $\nu = 254$  nm) and development of the plates by immersion in either potassium permanganate staining solution ( $\text{NaHCO}_3$  (12.5 g),  $\text{KMnO}_4$  (3.8 g),  $\text{H}_2\text{O}$  (1000 mL) or cerium sulphate staining solution ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  (2.00 g), concentrated sulphuric acid (50 mL), ammonium molybdate (50.0 g),  $\text{H}_2\text{O}$  (400 mL)) followed by gentle heating.<sup>[133]</sup>

**Flash chromatography (FC)** was carried out on silica gel 60 (40–64  $\mu\text{m}$ , 230–400 mesh ASTM) purchased from either Merck or Macherey-Nagel at room temperature and with 0.2–0.5 overpressure ( $\text{N}_2$ ). The utilized solvents (dichlormethan, diethylether, ethyl acetat, methanol und *n*-pentane) were distilled before usage.

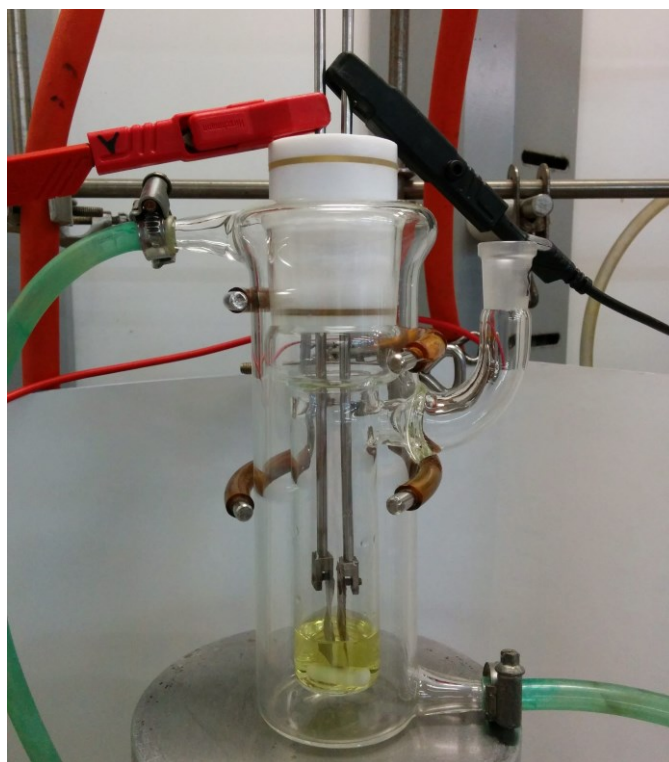
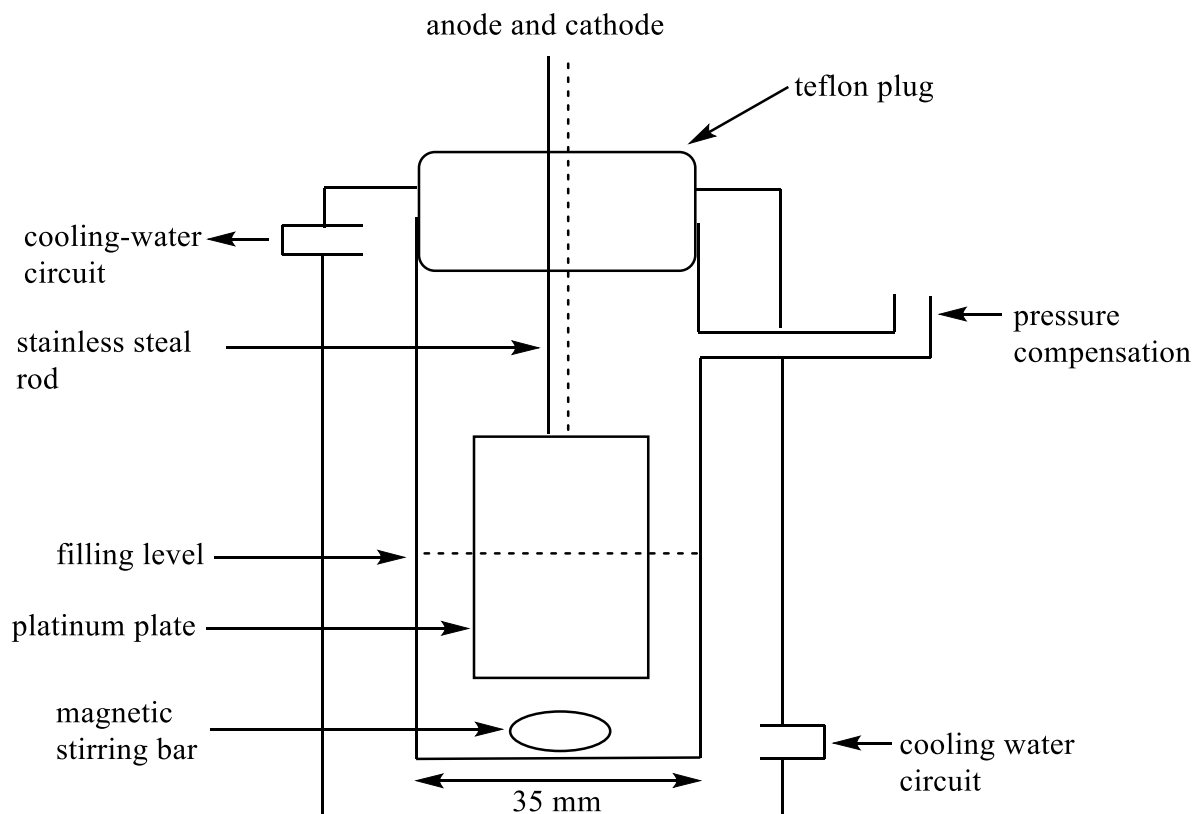
**Solvents:** For reactions carried out under inert gas atmosphere (argon) dried and degassed solvents were used. DCM was dried over  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  was dried over  $\text{CaH}_2$ , while THF and diethyl ether were dried over sodium/benzophenone and distilled under a nitrogen atmosphere. Other solvents were dried using common procedures and stored over molecular sieves (3 Å or 4 Å).<sup>[133]</sup>

**Reactions** were carried out in standard glass ware. Reactions requiring hydrolysis and/or oxygen sensitive compounds were carried out in vacuum- and flame-dried flasks using standard *Schlenk*-techniques under argon atmosphere kept at a slight overpressure. Determination of yields were carried out gravimetrically, the stated values are in weight-% relative to the weighted in quantities of the starting materials, which were considered for practical purposes to be 100% pure (if not otherwise stated). The purity of the products were evaluated by  $^1\text{H}$  NMR analysis and gas chromatography. Impurities not detectable by this analytically methods cannot be excluded.

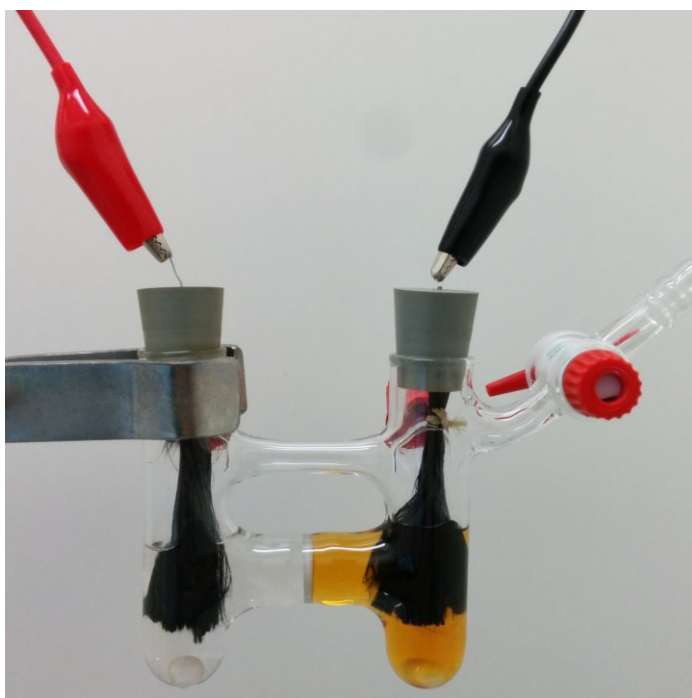
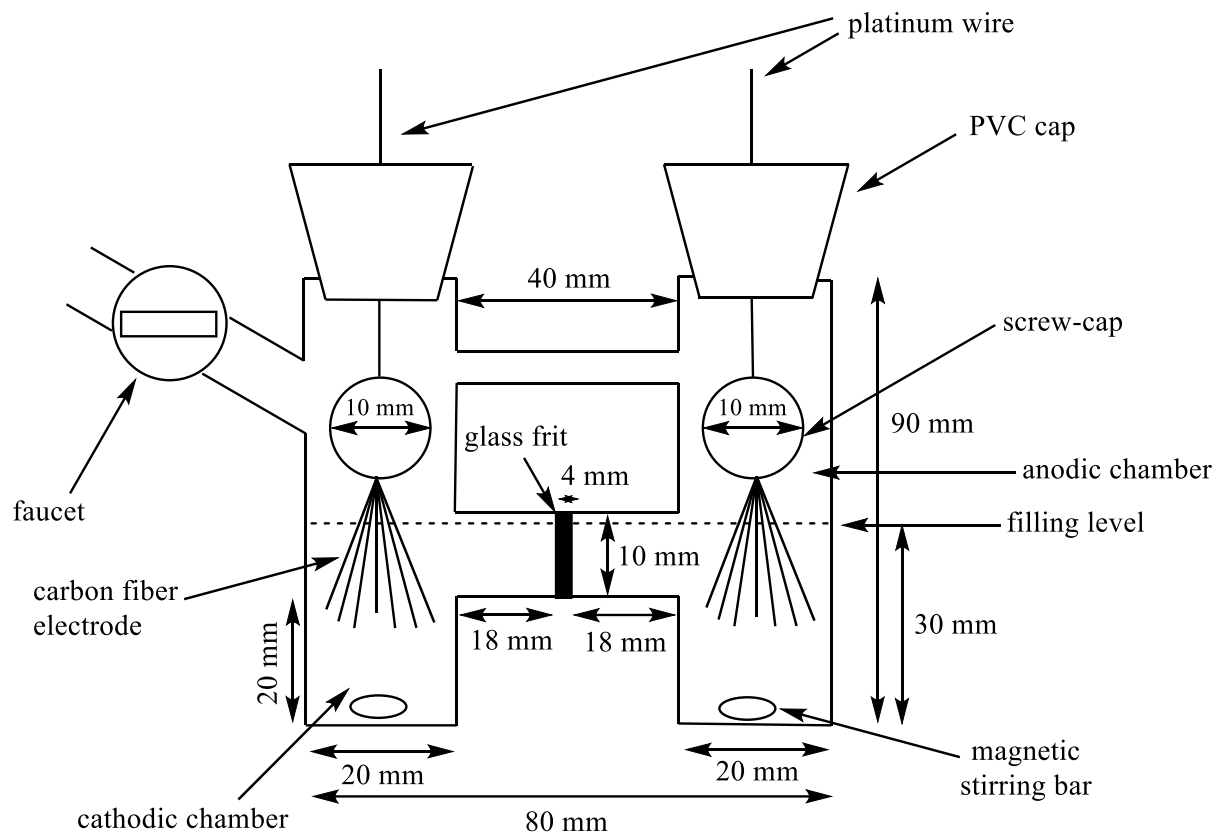
**Chemicals** were taken, if not otherwise stated, from the inventories of the groups of the faculty of chemistry of the Philipps-Universität Marburg or purchased from the companies *Sigma Aldrich*, *ABCR*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *TCI* or *chemPur*. The purchased reagents were used without further purification. The cobalt catalyst precursors  $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{CoBr}_2(\text{dppm})$ ,  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ ,  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$ ,  $\text{CoBr}_2(\text{dppb})$ ,  $\text{CoBr}_2(\text{bipy})$ ,  $\text{CoBr}_2(\text{pyimin})$ ,  $\text{CoBr}_2(\text{cy-diimin})$ ,  $\text{CoBr}_2(\text{Schmalzphos})$  were synthesized following known procedures.<sup>[134]</sup>



## 6.2. Setup of the Electrolysis Cells



**Figure 21:** Schematic setup of an undivided electrolysis cell (top), photo of the undivided electrolysis cell (bottom).

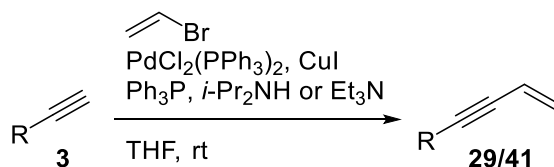


**Figure 22:** Schematic setup of a divided H-type electrolysis cell (top), photo of the divided electrolysis cell (left) and photo of the carbon fiber electrode (right).

## 6.3. Description of Experiments

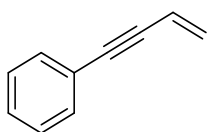
### 6.3.1. Cobalt-Catalyzed Cross [4+2]-Benzannulation of 1,3-Enynes and Buta-1,3-diynes

#### 6.3.1.1. Synthesis of C4-Substituted 1,3-Enynes



Following a literature known procedure<sup>[37]</sup>,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (2 mol%),  $\text{CuI}$  (2 mol%) and  $\text{Ph}_3\text{P}$  (4 mol%) were suspended in THF (2 mL/mmol) under argon atmosphere. Degassed  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  or  $\text{Et}_3\text{N}$  (2.3 eq), the alkyne **3** (1.0 eq) and vinyl bromide solution (1 M in THF, 1.2 eq) were added successively. The reaction mixture was stirred at rt until complete conversion was determined by TLC and GC–MS analysis (5–6 h). The reaction mixture was concentrated under reduced pressure,  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) was added followed by extraction with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x 15 mL). The organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ ) to give the desired C4-substituted 1,3-enyne **29/41**.

#### But-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**)



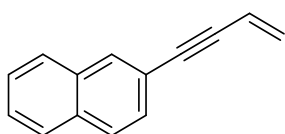
The title compound was synthesized using  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (141 mg, 0.20 mmol, 2 mol%),  $\text{CuI}$  (40 mg, 0.20 mmol, 2 mol%),  $\text{Ph}_3\text{P}$  (107 mg, 0.40 mmol, 4 mol%),  $i\text{-Pr}_2\text{NH}$  (3.2 mL, 23.0 mmol, 2.3 eq), ethynylbenzene (**14**, 1.02 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and vinyl bromide solution (1 M in THF, 12 mL, 1.20 mmol, 1.2 eq). The product **41** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless oil (1.15 g, 9.00 mmol, 90%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.54 – 7.40 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.39 – 7.28 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 6.03 (dd, *J* = 17.5, 11.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>vinyl</sub>), 5.74 (dd, *J* = 17.5, 2.1 Hz, 1H, *E*-CH<sub>vinyl</sub>), 5.55 (dd, *J* = 11.0, 2.1 Hz, 1H, *Z*-CH<sub>vinyl</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 131.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 127.0 (CH<sub>2</sub>, vinyl), 123.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 117.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>vinyl</sub>), 90.1 (ArC≡C), 88.2 (ArC≡C) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[135]</sup>

### 2-(But-3-en-1-yn-1-yl)naphthalene (29a)



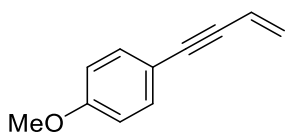
The title compound was synthesized using PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (28 mg, 0.04 mmol, 2 mol%), CuI (8 mg, 0.04 mmol, 2 mol%), Ph<sub>3</sub>P (21 mg, 0.08 mmol, 4 mol%), *i*-Pr<sub>2</sub>NH (0.7 mL, 4.98 mmol, 2.5 eq), 2-ethynylnaphthalene (**3a**, 300 mg, 1.97 mmol, 1.0 eq) and vinyl bromide solution (1 M in THF, 2.4 mL, 2.40 mmol, 1.2 eq). The product **29a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless oil (232 mg, 1.30 mmol, 66%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.98 (s, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.88 – 7.74 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.56 – 7.43 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 6.08 (dd, *J* = 17.5, 11.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>vinyl</sub>), 5.79 (dd, *J* = 17.5, 2.1 Hz, 1H, *E*-CH<sub>vinyl</sub>), 5.58 (dd, *J* = 11.1, 2.1 Hz, 1H, *Z*-CH<sub>vinyl</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 133.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 133.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 131.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.1 (CH<sub>Ar</sub>), 127.96 (CH<sub>Ar</sub>), 127.91 (CH<sub>Ar</sub>), 127.2 (CH<sub>2</sub>, vinyl), 126.8 (CH<sub>Ar</sub>), 126.7 (CH<sub>Ar</sub>), 120.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 117.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>vinyl</sub>), 90.5 (ArC≡C), 88.6 (ArC≡C) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[136]</sup>

### 1-(But-3-en-1-yn-1-yl)-4-methoxybenzene (29b)



The title compound was synthesized using PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (49 mg, 0.07 mmol, 2 mol%), CuI (13 mg, 0.07 mmol, 2 mol%), Ph<sub>3</sub>P (37 mg, 0.14 mmol, 4 mol%), *i*-Pr<sub>2</sub>NH (1.1 mL,

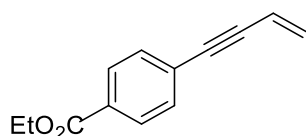
7.83 mmol, 2.4 eq), 1-ethynyl-4-methoxybenzene (**3b**, 430 mg, 3.25 mmol, 1.0 eq) and vinyl bromide solution (1 M in THF, 3.9 mL, 3.90 mmol, 1.2 eq). The product **29b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 25:1) as yellow oil (283 mg, 1.79 mmol, 55%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.43 – 7.34 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.90 – 6.80 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.01 (dd, *J* = 17.5, 11.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>vinyl</sub>), 5.69 (dd, *J* = 17.5, 2.2 Hz, 1H, *E*-CH<sub>vinyl</sub>), 5.50 (dd, *J* = 11.1, 2.2 Hz, 1H, *Z*-CH<sub>vinyl</sub>), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.7 (C<sub>Ar</sub>, q), 134.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 133.0 (CH<sub>Ar</sub>), 126.0 (CH<sub>2</sub>, vinyl), 117.4 (CH<sub>Ar</sub>), 114.0 (CH<sub>Ar</sub>), 90.0 (ArC≡C), 86.9 (ArC≡C), 55.3 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[136]</sup>

#### Ethyl 4-(but-3-en-1-yn-1-yl)benzoate (**29c**)



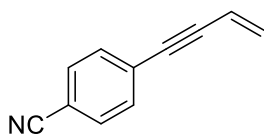
The title compound was synthesized using PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (49 mg, 0.07 mmol, 2 mol%), CuI (13 mg, 0.07 mmol, 2 mol%), Ph<sub>3</sub>P (37 mg, 0.14 mmol, 4 mol%), Et<sub>3</sub>N (1.1 mL, 7.77 mmol, 2.3 eq), ethyl 4-ethynylbenzoate (**3c**, 589 mg, 3.38 mmol, 1.0 eq) and vinyl bromide solution (1 M in THF, 4.1 mL, 4.06 mmol, 1.2 eq). The product **29c** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5:1) as orange oil (579 mg, 2.89 mmol, 86%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.96 – 7.86 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.49 – 7.34 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.96 (dd, *J* = 17.6, 11.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>vinyl</sub>), 5.70 (dt, *J* = 17.7, 2.1 Hz, 1H, *E*-CH<sub>vinyl</sub>), 5.52 (dt, *J* = 11.1, 2.1 Hz, 1H, *Z*-CH<sub>vinyl</sub>), 4.30 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.32 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 166.2 (C=O), 131.6 (CH<sub>Ar</sub>), 130.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (CH<sub>2</sub>, vinyl), 127.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 117.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>vinyl</sub>), 91.0 (ArC≡C), 89.4 (ArC≡C), 61.3 (CH<sub>2</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2982 (w), 1714 (s), 1607 (w), 1404 (w), 1367 (w), 1265 (s), 1173 (w), 1100 (s), 1019 (w), 969 (w), 922 (w), 854 (w), 766 (s), 693 (m) cm<sup>-1</sup>.

**HRMS** (ESI<sup>+</sup>) *m/z* calculated for C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>H ([M+H]<sup>+</sup>): 200.0837; found: 200.0824.

**4-(But-3-en-1-yn-1-yl)benzonitrile (29d)**

The title compound was synthesized using  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (11 mg, 16.0  $\mu\text{mol}$ , 2 mol%),  $\text{CuI}$  (3 mg, 16.0  $\mu\text{mol}$ , 2 mol%),  $\text{Ph}_3\text{P}$  (9 mg, 32.0  $\mu\text{mol}$ , 4 mol%),  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.3 mL, 0.19 mmol, 2.3 eq) 4-ethynylbenzonitrile (**3d**, 80 mg, 0.81 mmol, 1.0 eq) and vinyl bromide solution (1 M in THF, 1.0 mL, 1.00 mmol, 1.2 eq). The product **29d** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as white solid (579 mg, 2.89 mmol, 86%).

**m.p.** 63-64 °C.

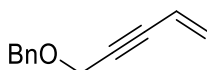
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.60 – 7.57 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.51 – 7.46 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.02 (dd,  $J = 17.5, 11.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{vinyl}}$ ), 5.79 (dd,  $J = 17.6, 2.1$  Hz, 1H,  $E\text{-CH}_{\text{vinyl}}$ ), 5.63 (dd,  $J = 11.1, 2.1$  Hz, 1H,  $Z\text{-CH}_{\text{vinyl}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  132.15 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.12 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_2$ , vinyl), 128.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 118.5 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 116.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{vinyl}}$ ), 111.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 92.4 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ), 88.3 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3883$  (w), 2223 (m), 2153 (w), 2073 (w), 2020 (w), 1979 (w), 1921 (w), 1774 (w), 1717 (w), 1602 (w), 1499 (w), 1442 (w), 1402 (w), 1271 (w), 1179 (w), 1105 (w), 1014 (m), 972 (m), 924 (w), 836 (s), 773 (w), 731 (w), 694 (w), 618 (w), 554 (m), 468 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 153$  (100,  $[\text{M}]^+$ ), 147 (20), 139 (36), 130 (48), 127 (60), 102 (20), 75 (24), 69 (24).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 153.0578, found: 153.0570.

**((Pent-4-en-2-yn-1-yloxy)methyl)benzene (29e)**

The title compound was synthesized using  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (56 mg, 0.08 mmol, 2 mol%),  $\text{CuI}$  (15 mg, 0.08 mmol, 2 mol%),  $\text{Ph}_3\text{P}$  (42 mg, 0.16 mmol, 4 mol%),  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.3 mL, 9.20 mmol, 2.3 eq), ((prop-2-yn-1-yloxy)methyl)benzene (**3e**, 585 mg, 4.00 mmol, 1.0 eq) and vinyl

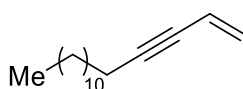
bromide solution (1 M in THF, 4.8 mL, 4.80 mmol, 1.2 eq). The product **29e** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 25:1) as colorless oil (297 mg, 1.72 mmol, 43%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.39 – 7.27 (m, 5H, CH<sub>Ar</sub>), 5.85 (ddt, *J* = 17.6, 10.9, 1.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>vinyl</sub>), 5.68 (ddt, *J* = 17.5, 2.3, 0.6 Hz, 1H, *E*-CH<sub>vinyl</sub>), 5.55 – 5.47 (m, 1H, *Z*-CH<sub>vinyl</sub>), 4.62 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>O), 4.30 (dd, *J* = 1.9, 0.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>C≡C) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 137.7 (C<sub>Ar</sub>, q), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.6 (CH<sub>2</sub>, vinyl), 116.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>vinyl</sub>), 85.9 (ArC≡C), 85.3 (ArC≡C), 71.8 (ArCH<sub>2</sub>O), 58.0 (OCH<sub>2</sub>C≡C) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[137]</sup>

### Hexadec-1-en-3-yne (**29f**)

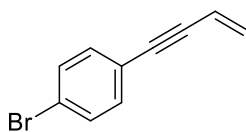


The title compound was synthesized using PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (253 mg, 0.36 mmol, 2 mol%), CuI (15 mg, 0.36 mmol, 2 mol%), Ph<sub>3</sub>P (189 mg, 0.72 mmol, 4 mol%), Et<sub>3</sub>N (5.8 mL, 41.4 mmol, 2.3 eq), tetradec-1-yne (**3f**, 3.50 g, 18.0 mmol, 1.0 eq) and vinyl bromide solution (1 M in THF, 22 mL, 22.0 mmol, 1.2 eq). The product **29f** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless oil (3.24 g, 14.7 mmol, 82%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.78 (ddt, *J* = 17.5, 10.9, 2.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>vinyl</sub>), 5.54 (dd, *J* = 17.5, 2.3 Hz, 1H, *E*-CH<sub>vinyl</sub>), 5.37 (dd, *J* = 10.9, 2.3 Hz, 1H, *Z*-CH<sub>vinyl</sub>), 2.29 (td, *J* = 7.1, 2.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.59 – 1.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡C), 1.39 (qd, *J* = 7.6, 6.8, 2.9 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.27 (d, *J* = 4.7 Hz, 16H, 8x CH<sub>2</sub>), 0.94 – 0.84 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 125.5 (CH<sub>2</sub>, vinyl), 117.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>vinyl</sub>), 91.4 (CH<sub>2</sub>C≡C), 79.5 (CH<sub>2</sub>C≡C), 32.1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29.82 (CH<sub>2</sub>), 29.80 (CH<sub>2</sub>), 29.78 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 28.9 (CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 19.5 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.3 (CH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[138]</sup>

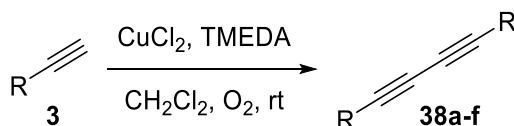
**1-Bromo-4-(but-3-en-1-yn-1-yl)benzene (29g)**

The title compound was synthesized using  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (35 mg, 0.05 mmol, 2 mol%),  $\text{CuI}$  (10 mg, 0.05 mmol, 2 mol%),  $\text{Ph}_3\text{P}$  (26 mg, 0.10 mmol, 4 mol%),  $i\text{-Pr}_2\text{NH}$  (0.8 mL, 5.66 mmol, 2.3 eq), 1-bromo-4-ethynylbenzene (**3g**, 446 mg, 2.46 mmol, 1.0 eq) and vinyl bromide solution (1 M in THF, 3.0 mL, 2.95 mmol, 1.2 eq). The product **29g** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless oil (397 mg, 1.92 mmol, 78%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.49 – 7.41 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.34 – 7.26 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.00 (dd,  $J = 17.5, 11.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{vinyl}}$ ), 5.75 (dd,  $J = 17.5, 2.1$  Hz, 1H,  $E\text{-CH}_{\text{vinyl}}$ ), 5.57 (dd,  $J = 11.1, 2.1$  Hz, 1H,  $Z\text{-CH}_{\text{vinyl}}$ ) ppm.

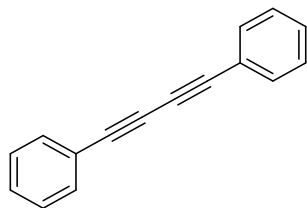
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  133.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_2$ , vinyl), 122.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 122.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 117.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{vinyl}}$ ), 89.3 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ), 89.0 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[135]</sup>

**6.3.1.2. Synthesis of Symmetrical Buta-1,3-diynes**

Following a literature known procedure,<sup>[104]</sup> under an oxygen atmosphere, copper(II) chloride dihydrate (0.1 eq) and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (0.3 eq) were dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL/mmol). The alkyne **3** (1.0 eq) was added and the mixture was stirred at rt until complete conversion was determined by TLC and GC–MS analysis (14–16 h).  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) was added, the organic phase was separated, followed by extraction with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The combined organic phases were dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ ) to give the buta-1,3-diynes **38a-f**.



**1,4-Diphenylbuta-1,3-diyne (38a)**

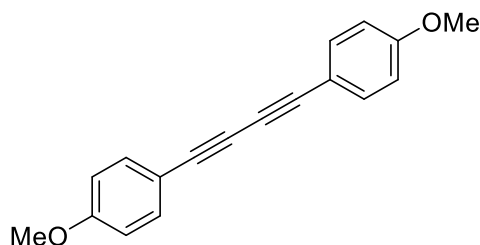
The title compound was synthesized using  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (171 mg, 1.00 mmol, 0.1 eq),  $N,N,N',N'$ -tetramethylethylenediamine (0.45 mL, 3.00 mmol, 0.3 eq) and ethynylbenzene (**14**, 1.02 g, 10.0 mmol, 1.0 eq). The product **38a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as white solid (993 mg, 4.91 mmol, 98%).

**m.p.** 79-81 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.60 – 7.49 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.43 – 7.29 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  132.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 81.7 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ), 74.1 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[139]</sup>

**1,4-Bis(4-methoxyphenyl)buta-1,3-diyne (38b)**

The title compound was synthesized using  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (171 mg, 1.00 mmol, 0.1 eq),  $N,N,N',N'$ -tetramethylethylenediamine (0.45 mL, 3.00 mmol, 0.3 eq) and 1-ethynyl-4-methoxybenzene (**3b**, 1.32 g, 10.0 mmol, 1.0 eq). The product **38b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  8:1) as yellow solid (1.04 g, 3.95 mmol, 79%).

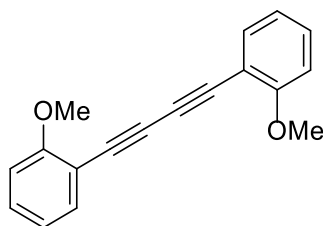
**m.p.** 140-142 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.62 – 7.33 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.98 – 6.75 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.82 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 114.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 114.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 81.4 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ), 73.1 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[140]</sup>

### 1,4-Bis(2-methoxyphenyl)buta-1,3-diyne (**38c**)



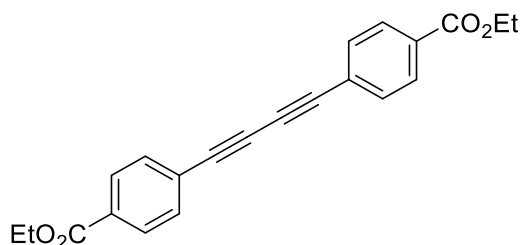
The title compound was synthesized using  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (171 mg, 1.00 mmol, 0.1 eq),  $N,N,N',N'$ -tetramethylethylenediamine (0.45 mL, 3.00 mmol, 0.3 eq) and 1-ethynyl-2-methoxybenzene (**3h**, 1.32 g, 10.0 mmol, 1.0 eq). The product **38c** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  8:1) as yellow oil (721 mg, 2.75 mmol, 55%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.48 (dd,  $J = 7.6, 1.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.32 (td,  $J = 8.4, 1.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.98 – 6.83 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.90 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 111.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 110.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 78.8 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ), 78.1 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ), 56.0 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[141]</sup>

### Diethyl 4,4'-(buta-1,3-diyne-1,4-diyl)dibenzoate (**38d**)



The title compound was synthesized using  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (42 mg, 0.31 mmol, 0.1 eq),  $N,N,N',N'$ -tetramethylethylenediamine (0.14 mL, 0.94 mmol, 0.3 eq) and ethyl 4-ethynylbenzoate (**3c**, 544 mg, 3.12 mmol, 1.0 eq). The product **38d** was obtained after flash

chromatography (eluent: *n*-pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1→1:2) as white solid (311 mg, 0.90 mmol, 58%).

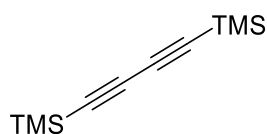
**m.p.** 157-159 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.08 – 7.96 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.66 – 7.51 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 4.38 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.9 (C=O), 132.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 131.1 (CH<sub>Ar</sub>), 129.7 (CH<sub>Ar</sub>), 126.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 82.0 (ArC≡C), 76.4 (ArC≡C), 61.4 (CH<sub>2</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[142]</sup>

### 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diyne (38e)



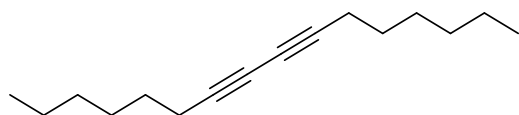
The title compound was synthesized using CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (135 mg, 1.00 mmol, 0.1 eq), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (449 μL, 3.00 mmol, 0.3 eq) and ethynyltrimethylsilane (**3i**, 982 mg, 10.0 mmol, 1.0 eq). The product **38e** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless oil (970 mg, 4.99 mmol, 99%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.19 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 88.2 (SiC≡C), 86.1 (SiC≡C), -0.4 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[139]</sup>

### Hexadeca-7,9-diyne (38f)



The title compound was synthesized using CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (333 mg, 2.00 mmol, 0.1 eq), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (0.9 mL, 6.00 mmol, 0.3 eq) and oct-1-yne (**3j**, 2.20 g,

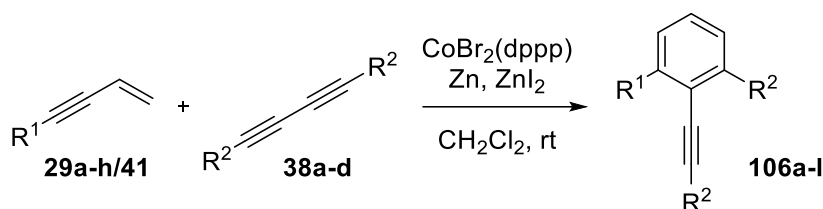
20.0 mmol, 1.0 eq). The product **38f** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless oil (2.11 g, 9.64 mmol, 96%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.18 (td, *J* = 7.0, 2.7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.52 (p, *J* = 6.8, 6.3 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.46 – 1.35 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35 – 1.19 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, *J* = 6.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

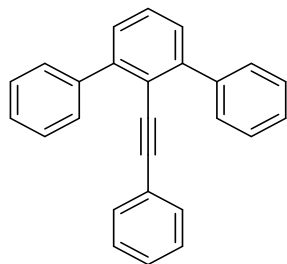
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 84.9 (CH<sub>2</sub>C≡C), 68.2 (CH<sub>2</sub>C≡C), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 28.6 (CH<sub>2</sub>), 28.6 (CH<sub>2</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.2 (CH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[143]</sup>

### 6.3.1.3. Cobalt-Catalyzed Cross [4+2]-Benzannulation of 1,3-Enynes with Symmetrical Buta-1,3-diynes



Under argon atmosphere cobaltdibromo(1,3-bis(diphenylphosphino)propane) ( $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$ ) (10 mol%), zinc powder (10 mol%) and zinc iodide (10 mol%) were dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL/mmol). The 1,3-enyne **29a-h/41** (0.60 mmol, 1.2 eq) and the buta-1,3-diyne **38a-f** (0.50 mmol, 1.0 eq) were added subsequently. The reaction was stirred at rt until complete conversion was determined by TLC and GC–MS analysis (14–16 h). After complete reaction *n*-pentane was added followed by filtration over a plug of silica (eluent: *n*-pentane: $\text{Et}_2\text{O}$  1:1). The solvent was removed and the crude mixture was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ ) to give the product **106a-l**.

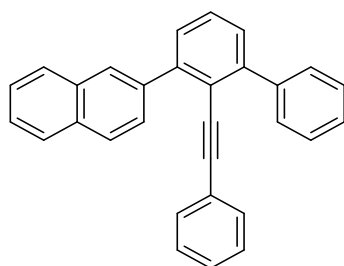
**2'-(Phenylethynyl)-1,1':3',1''-terphenyl (106a)**

The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), but-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**, 77 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) and 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne (**38a**, 101 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **106a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n* pentane) as colorless oil (149 mg, 0.45 mmol, 90%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 – 7.65 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.53 – 7.35 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.22 – 7.15 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.00 (dd,  $J = 6.4, 3.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 120.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 95.8 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 88.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[35a]</sup>

**2-(2-(Phenylethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)naphthalene (106b)**

The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), 2-(but-3-en-1-yn-1-yl)naphthalene (**29a**, 107 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) and 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne (**38a**, 101 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **106b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as slight yellow solid (80 mg, 0.21 mmol, 42%).

**m.p.** 58-60 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.16 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.92 (dt,  $J = 12.1, 8.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.71 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.60 – 7.35 (m, 7H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.32 – 7.20 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.20 – 7.06 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.94 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

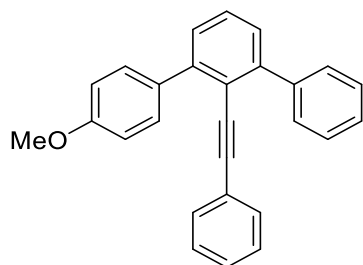
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  145.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 144.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 132.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 96.3 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 89.1 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2962$  (w), 1413 (w), 1259 (m), 1085 (m), 1014 (s), 864 (w), 795 (s), 700 (w), 662 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 380$  ( $[\text{M}]^+$ , 68), 376 (17), 363 (12), 350 (6), 303 (100), 276 (3), 182 (7), 151 (10).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 380.1565; found: 380.1565.

#### 4-Methoxy-2'-(phenylethynyl)-1,1':3',1''-terphenyl (**106c**)



The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), 1-(but-3-en-1-yn-1-yl)-4-methoxybenzene (**29b**, 95 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) and 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne (**38a**, 101 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **106c** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:1) as yellow oil (115 mg, 0.32 mmol, 64%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 – 7.62 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.53 – 7.36 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 – 7.15 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.12 – 6.98 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 145.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 144.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 (2C,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.29 (2C,

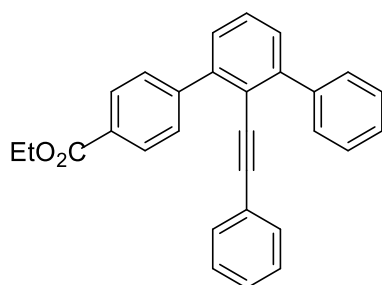
$\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.22 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 120.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 113.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 95.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 89.3 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 2956 (w), 2931 (w), 2834 (w), 1608 (m), 1512 (s), 1491 (s), 1455 (m), 1441 (m), 1290 (w), 1245 (s), 1176 (m), 1029 (m), 910 (m), 835 (m), 802 (m), 755 (s), 691 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 360 ( $[\text{M}]^+$ , 98), 329 (81), 313 (62), 300 (22), 289 (24), 283 (64), 268 (37), 252 (32), 239 (100), 213 (8), 187 (6), 163 (17), 157 (28), 150 (20).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 360.1514; found: 360.1496.

### Ethyl 2'-(phenylethynyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4-carboxylate (**106d**)



The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), ethyl 3-(but-3-en-1-yn-1-yl)benzoate (**29c**, 120 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) and 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne (**38a**, 101 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **106d** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1) as white solid (162 mg, 0.40 mmol, 80%).

**m.p.** 89-91 °C.

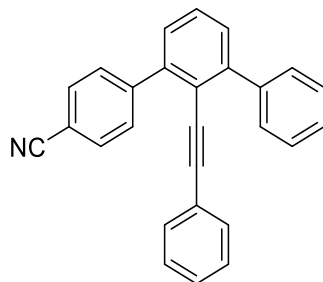
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.13 – 8.03 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.73 – 7.64 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.64 – 7.56 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.43 – 7.29 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.15 – 7.09 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.97 – 6.87 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.35 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 145.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 145.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 143.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 129.83 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.80 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.64 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.22 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.17 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.34 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.31 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.25 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 120.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 96.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 88.6 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 61.1 ( $\text{CH}_2$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 2989 (w), 2924 (w), 2856 (w), 1702 (s), 1605 (w), 1449 (w), 1270 (w), 1175 (w), 1270 (s), 1175 (w), 1100 (m), 1018 (m), 754 (s), 694 (s), 513 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS** (ESI<sup>+</sup>)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{H}$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 402.1620; found: 402.1629.

**2'-(Phenylethynyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4-carbonitrile (106e)**



The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (25 mg, 0.04 mmol, 10 mol%), zinc powder (5 mg, 0.08 mmol, 20 mol%), zinc iodide (26 mg, 0.08 mmol, 20 mol%), 4-(but-3-en-1-yn-1-yl)benzonitrile (**29d**, 69 mg, 0.45 mmol, 1.2 eq) and 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne (**38a**, 75 mg, 0.37 mmol, 1.0 eq). The product **106e** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:1) as yellow solid (46 mg, 0.13 mmol, 35%).

**m.p.** 87-89 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.76 – 7.64 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.64 – 7.51 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.47 – 7.33 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.33 – 7.23 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.23 – 7.06 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.98 – 6.81 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

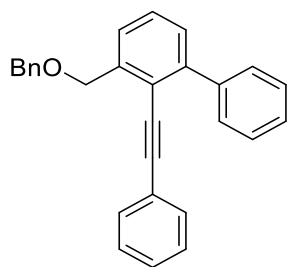
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 145.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 143.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 120.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 119.2 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 111.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 96.8 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 88.2 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 2966 (w), 2225 (w), 1949 (w), 1809 (w), 1719 (w), 1601 (w), 1492 (w), 1446 (w), 1396 (w), 1275 (w), 1180 (w), 1073 (w), 1022 (w), 970 (w), 914 (w), 843 (w), 803 (m), 753 (s), 691 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  = 355 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 352 (21), 277 (89), 73 (34), 57 (20).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 355.1361, found: 355.1352.



**3-((Benzyloxy)methyl)-2-(phenylethynyl)-1,1'-biphenyl (106f)**

The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), ((pent-4-en-2-yn-1-yloxy)methyl)benzene (**29e**, 103 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) and 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne (**38a**, 101 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **106f** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:1→35:1→30:1) as white solid (82 mg, 0.22 mmol, 43%).

**m.p.** 25-27 °C.

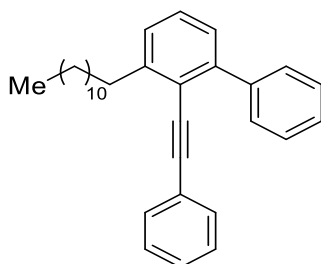
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.61 – 7.53 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.50 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.41 – 7.32 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.31 – 7.23 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.22 – 7.12 (m, 7H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.83 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 4.63 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.44 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.41 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 120.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 97.6 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 86.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 73.1 ( $\text{CH}_2$ ), 71.0 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3058$  (w), 3029 (w), 2921 (w), 2854 (w), 1491 (w), 1451 (w), 1356 (w), 1106 (w), 1068 (m), 753 (s), 691 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 355$  ( $[\text{M}]^+$ , 1), 283 (37), 265 (100), 239 (27), 105 (8), 91 (15).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 355.1361, found: 355.1352.

**3-Dodecyl-2-(phenylethynyl)-1,1'-biphenyl (106g)**

The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), hexadec-1-en-3-yne (**29f**, 132 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) and 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne (**38a**, 101 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **106g** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as yellow oil (82 mg, 0.22 mmol, 45%).

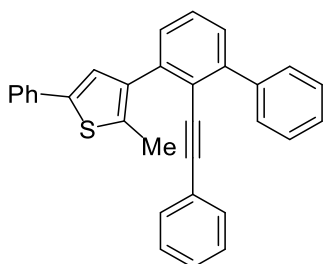
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.68 – 7.58 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.48 – 7.35 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.31 – 7.19 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2.93 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 1.83 – 1.65 (m, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.55 – 1.11 (m, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $J = 5.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 145.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 144.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.14 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.08 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 121.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 96.4 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 88.1 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 35.5 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.88 ( $\text{CH}_2$ ), 29.85 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 29.82 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{ArCH}_2$ ), 22.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3058 (w), 2922 (s), 2852 (m), 1490 (w), 1459 (w), 1069 (w), 1027 (w), 911 (w), 754 (s), 698 (s), 689 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 422 ( $[\text{M}]^+$ , 14), 267 (60), 252 (51), 202 (35), 178 (38), 154 (9), 127 (14), 101 (16), 85 (29), 57 (100).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 422.2974; found: 422.2967.

**2-Methyl-5-phenyl-3-(2-(phenylethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)thiophene (106h)**

The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), 3-(but-3-en-1-yn-1-yl)-2-methyl-5-phenylthiophene (**29h**, 135 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) and 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne (**38a**, 101 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **106h** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:1) as yellow solid (119 mg, 0.28 mmol, 56%).

**m.p.** 156-158 °C.

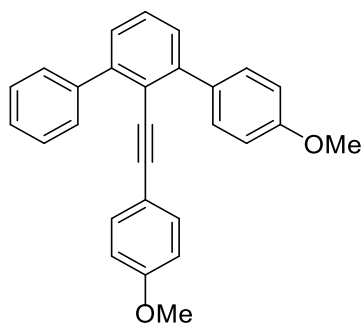
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.65 – 7.58 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.54 – 7.49 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.42 – 7.35 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.35 – 7.30 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 (ddd,  $J = 7.8, 4.8, 1.5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.17 – 7.12 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.09 – 7.00 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.98 – 6.91 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2.37 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.2 ( $\text{C}_{\text{thiophen}}$ , q), 139.2 ( $\text{C}_{\text{thiophen}}$ , q), 139.1 ( $\text{C}_{\text{thiophen}}$ , q), 136.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.6 ( $\text{CH}_{\text{thiophen}}$ ), 121.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 96.2 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 88.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 14.6 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3024$  (w), 2919 (w), 2853 (w), 1593 (w), 1486 (w), 1444 (w), 1414 (w), 1378 (w), 1251 (w), 1152 (w), 1069 (w), 1025 (w), 907 (w), 809 (w), 754 (s), 682 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 426$  ( $[\text{M}]^+$ , 62), 411 (67), 349 (20), 334 (15), 289 (10), 206 (11), 149 (10), 136 (73), 111 (25), 97 (43), 69 (54), 57 (100).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{S}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 426.1442; found: 426.1440.

**4-Methoxy-2'-((4-methoxyphenyl)ethynyl)-1,1':3',1''-terphenyl (106i)**

The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), but-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**, 77 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) and 1,4-bis(4-methoxyphenyl)buta-1,3-diyne (**38b**, 131 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **106i** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:1) as yellow oil (121 mg, 0.31 mmol, 62%).

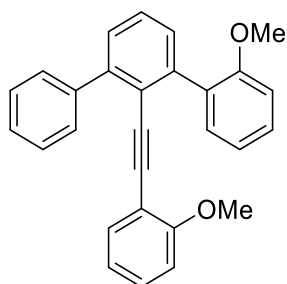
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 – 7.61 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.52 – 7.32 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.12 – 6.92 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.83 – 6.68 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.77 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 159.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 144.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 144.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 132.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 (2C, ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ )), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 116.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 114.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 96.0 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 88.0 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 3002 (w), 2957 (w), 2834 (w), 2211 (w), 1604 (m), 1571 (w), 1507 (s), 1450 (m), 1288 (m), 1243 (s), 1174 (s), 1027 (s), 829 (s), 803 (m), 758 (s), 698 (m), 576 (w), 529 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 390 ( $[\text{M}]^+$ , 76), 359 (51), 315 (27), 283 (56), 268 (26), 239 (100), 150 (56), 84 (8).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 390.1620; found: 390.1627.

**2-Methoxy-2'-((2-methoxyphenyl)ethynyl)-1,1':3',1''-terphenyl (106j)**

The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), but-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**, 77 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) and 1,4-bis(2-methoxyphenyl)buta-1,3-diyne (**38c**, 131 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **106j** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  15:1→3:1) as yellow oil (139 mg, 0.36 mmol, 72%).

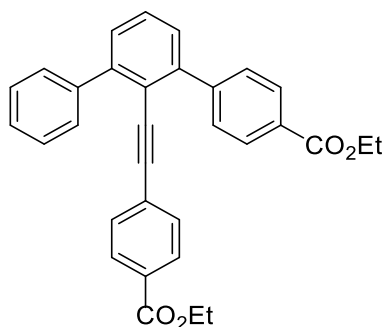
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.81 – 7.72 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.52 – 7.31 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.14 – 7.00 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.06 (ddd,  $J = 8.3, 6.9, 2.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.01 – 6.91 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.78 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.60 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 157.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 144.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 142.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 120.34 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.32 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 111.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 110.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 92.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 92.0 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 55.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.6 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3059$  (w), 2926 (w), 2841 (w), 1595 (w), 1494 (w), 1460 (w), 1432 (w), 1270 (w), 1245 (w), 1270 (w), 1245 (w), 1157 (w), 1103 (w), 1027 (m), 802 (w), 753 (s), 699 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 390$  ( $[\text{M}]^+$ , 100), 375 (28), 359 (51), 344(26), 326 (20), 313 (30), 283(24) 268 (13), 252 (13), 239 (21), 157 (14).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 390.1620; found: 390.1626.

**Ethyl 2'-((4-(ethoxycarbonyl)phenyl)ethynyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4-carboxylate (106k)**

The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), but-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**, 77 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) and diethyl 4,4'-(buta-1,3-diyne-1,4-diyl)dibenzoate (**38d**, 173 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **106k** was obtained after flash chromatography (eluent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) as yellow solid (157 mg, 0.33 mmol, 66%).

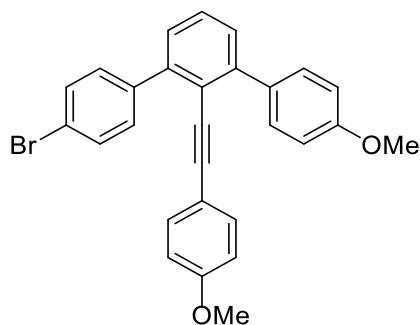
**m.p.** 124-126 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.23 – 8.10 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.92 – 7.85 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.81 – 7.72 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.71 – 7.61 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.56 – 7.36 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.03 (dd,  $J = 8.4$ , 1.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.45 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.35 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  166.7 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 166.1 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 145.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 145.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 144.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 128.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 119.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 95.6 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 91.6 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 61.2 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3050$  (w), 2985 (w), 2913 (w), 1717 (s), 1603 (w), 1397 (w), 1364 (w), 1267 (s), 1102 (s), 1022 (m), 852 (w), 755 (m), 693 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS** (ESI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 474.1831; found: 474.1842.

**4-Bromo-4''-methoxy-2'-((4-methoxyphenyl)ethynyl)-1,1':3',1''-terphenyl (106I)**

The title compound was synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), 1-bromo-3-(but-3-en-1-yn-1-yl)benzene (**29g**, 124 mg, 0.60 mmol, 1.2 eq) and 1,4-bis(4-methoxyphenyl)buta-1,3-diyne (**38b**, 131 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **106I** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  30:1→20:1) as brown solid (141 mg, 0.30 mmol, 60%).

**m.p.** 112-113 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 – 7.50 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.45 – 7.27 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.07 – 6.94 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.84 – 6.69 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.89 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.78 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

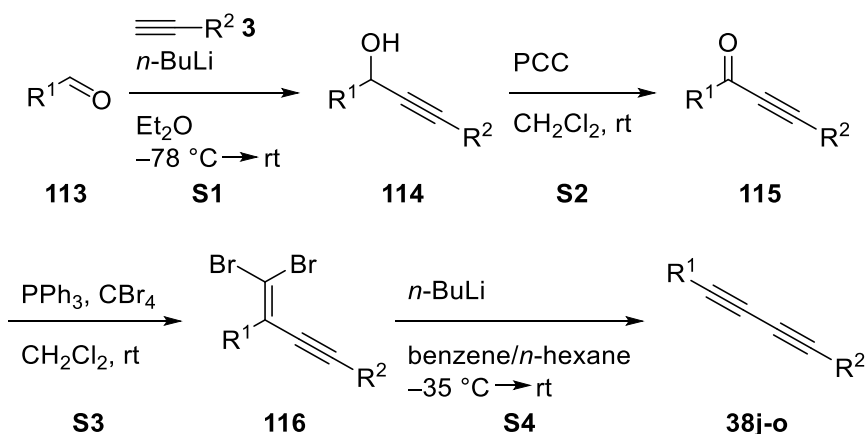
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 159.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 144.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 143.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 132.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 115.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 113.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 96.3 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 87.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3049 (w), 2998 (w), 2924 (w), 2832 (w), 1604 (m), 1505 (s), 1449 (m), 1386 (w), 1290 (w), 1241 (s), 1172 (m), 1103 (w), 1070 (w), 1033 (m), 825 (s), 791 (s), 748 (w), 523 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 468 ( $[\text{M}]^+$ , 2), 433 (23), 419 (46), 404 (8), 389 (18), 374 (55), 357 (15), 341 (21), 327 (16), 281 (64), 207 (100), 73 (71).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 468.0725; found: 468.0730.

## 6.3.1.4. Synthesis of Unsymmetrically Substituted Buta-1,3-diynes



**S1:** Following a modified procedure of Tykwinski<sup>[105]</sup>, the alkyne **3** (1.25 eq) was dissolved in Et<sub>2</sub>O (2 mL/mmol) and cooled to  $-78^\circ\text{C}$ . Then, *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 1.2 eq) was added and the solution was allowed to warm up to rt over a period of 30 min. The appropriate aldehyde **113** (1.0 eq) was added and the solution was stirred at rt until complete conversion was determined by TLC and GC–MS analysis (1–2 h). The reaction was quenched with saturated NH<sub>4</sub>Cl solution, the organic phase was separated and washed with brine (3x 15 mL), the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 15 mL). The combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure.

**S2:** The thus formed alcohol **114** (1.0 eq) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL/mmol), PCC (1.1 eq) was added and the solution was stirred at rt until completion was determined by TLC and GC–MS analysis (3.5 h). The solution was filtered over a plug of silica (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and the solvent was removed.

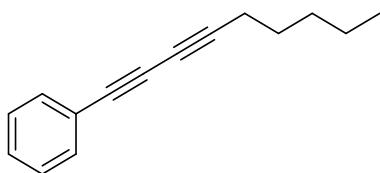
**S3:** PPh<sub>3</sub> (3.6 eq) was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL/mmol), CBr<sub>4</sub> (1.8 eq) was added slowly at  $0^\circ\text{C}$  and the solution was stirred for 15 min. Then, the ketone **115** (1.0 eq) was added and the mixture was stirred for 2 h at rt. The mixture was concentrated, *n*-pentane was added, it was filtered over a plug of silica (eluent: *n*-pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1) and the solvent was removed under reduced pressure.

**S4:** The dibromo-olefin **116** was dissolved in benzene (1 mL/mmol) and hexane was added (3 mL/mmol). The mixture was cooled to  $-35^\circ\text{C}$  and *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 1.0 eq) was added. The mixture was allowed to warm up to rt and was stirred until completion was determined by GC–MS analysis (1–2 h). The reaction was quenched with saturated NH<sub>4</sub>Cl solution, the organic phase was separated and washed with brine (3x 15 mL), the aqueous



phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 15 mL). The combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (eluent: silica, *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O) to give the unsymmetrical Buta-1,3-diyne **38j-o**.

#### Nona-1,3-diyn-1-ylbenzene (**38j**)



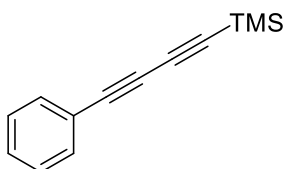
The title compound was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless oil (576 mg, 3.16 mmol, 32% over 4 steps).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.53 – 7.44 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.38 – 7.24 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 2.36 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C≡C), 1.59 (dtd, *J* = 9.2, 7.2, 6.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.51 – 1.26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 132.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 122.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 85.0 (ArC≡C), 74.9 (CH<sub>2</sub>C≡C), 74.6 (ArC≡C), 65.2 (CH<sub>2</sub>C≡C), 31.2 (CH<sub>2</sub>), 28.1 (CH<sub>2</sub>), 22.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.7 (CH<sub>2</sub>C≡C), 14.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

The title compound is in accordance with the literature.<sup>[144]</sup>

#### Trimethyl(phenylbuta-1,3-diyn-1-yl)silane (**38k**)



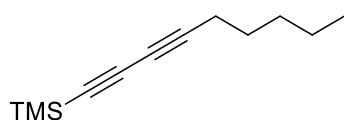
The title compound was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as yellow oil (1.38 g, 6.96 mmol, 70% over 4 steps).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.53 – 7.45 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.41 – 7.28 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 0.24 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  132.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 90.8 ( $\text{SiC}\equiv\text{C}$ ), 88.0 ( $\text{SiC}\equiv\text{C}$ ), 76.9 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ), 74.4 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ),  $-0.2$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

The title compound are in accordance with the literature.<sup>[145]</sup>

**Trimethyl(nona-1,3-diyn-1-yl)silane (38l)**



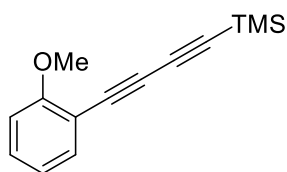
The title compound was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as yellow oil (1.06 g, 5.51 mmol, 55% over 4 steps).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.26 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.52 (tdd,  $J = 7.6, 6.7, 1.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.45 – 1.20 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.18 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  88.7 ( $\text{SiC}\equiv\text{C}$ ), 83.1 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 80.4 ( $\text{SiC}\equiv\text{C}$ ), 65.6 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 28.0 ( $\text{CH}_2$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ),  $-0.2$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

The compound is in accordance with the literature.<sup>[146]</sup>

**((2-Methoxyphenyl)buta-1,3-diyn-1-yl)trimethylsilane (38m)**

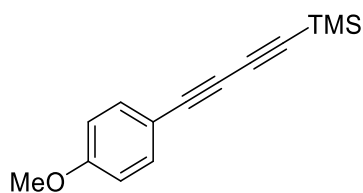


The title compound was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  25:1) as yellow oil (1.20 g, 5.25 mmol, 53% over 4 steps).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.47 – 7.42 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.32 (ddd,  $J = 8.3, 7.5, 1.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.94 – 6.86 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.88 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 0.22 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 110.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 91.2 ( $\text{SiC}\equiv\text{C}$ ), 88.3 ( $\text{SiC}\equiv\text{C}$ ), 77.4 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ), 73.5 ( $\text{ArC}\equiv\text{C}$ ), 56.0 ( $\text{OCH}_3$ ),  $-0.2$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

The compound is in accordance with the literature.<sup>[105]</sup>

**((4-Methoxyphenyl)buta-1,3-diyn-1-yl)trimethylsilane (38n)**

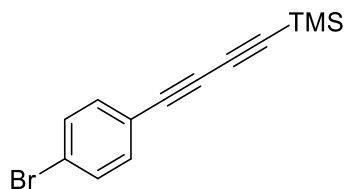
The title compound was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 25:1) as yellow solid (1.20 g, 7.47 mmol, 75% over 4 steps).

**m.p.** 22-25 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.46 – 7.40 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.87 – 6.80 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 0.23 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 160.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 134.4 (CH<sub>Ar</sub>), 114.1 (CH<sub>Ar</sub>), 113.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 90.0 (SiC≡C), 88.3 (SiC≡C), 77.2 (ArC≡C), 73.2 (ArC≡C), 55.5 (OCH<sub>3</sub>), –0.2 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

The compound are in accordance with the literature.<sup>[105]</sup>

**((4-Bromophenyl)buta-1,3-diyn-1-yl)trimethylsilane (38o)**

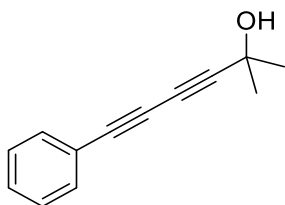
The title compound was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as yellow-orange solid (1.88 g, 6.79 mmol, 70% over 4 steps).

**m.p.** 62-64 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.49 – 7.42 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.36 – 7.30 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 0.24 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 134.1 (CH<sub>Ar</sub>), 131.9 (CH<sub>Ar</sub>), 124.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 120.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 91.7 (SiC≡C), 87.8 (SiC≡C), 75.7 (ArC≡C), 75.5 (ArC≡C), –0.3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

The title compound are in accordance with the literature.<sup>[145]</sup>

**2-Methyl-6-phenylhexa-3,5-diyn-2-ol (38p)**

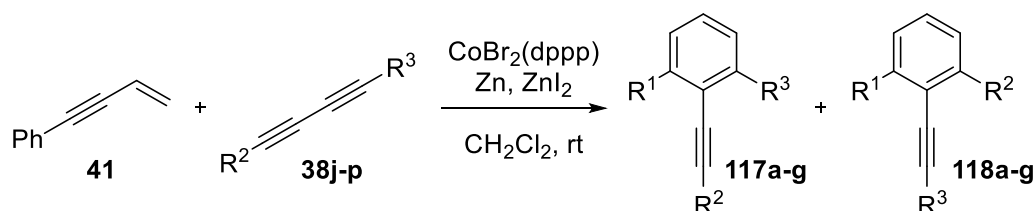
Under argon atmosphere *n*-BuNH<sub>2</sub> (1.2 mL, 12.0 mmol, 1.2 eq) was dissolved in dest. H<sub>2</sub>O (2.8 mL) and cooled to 0 °C. Copper(I) chloride (198 mg, 2.00 mmol, 20 mol%) was added and stirred for 5 min at 0 °C. Hydroxylamine hydrochloride was added until the blue solution had decolorized. (Bromoethynyl)benzene (18.1 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL) and 2-methylbut-3-yn-2-ol (2.0 mL, 20 mmol, 2.0 eq) were added and the mixture was stirred at rt for 24 h. The reaction progress was monitored by GCMS analysis. After complete reaction the mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x 15 ml), it was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The product **38p** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/EtOAc 5:1) as pale yellow solid (1.22 g, 6.63 mmol, 66%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.52 – 7.45 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.40 – 7.28 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 2.07 (s, 1H, OH), 1.58 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 132.7 (CH<sub>Ar</sub>), 129.4 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 121.7 (C<sub>Ar</sub>, q), 86.9 (SiC≡C), 79.0 (SiC≡C), 73.3 (ArC≡C), 67.2 (ArC≡C), 65.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 31.3 (CH<sub>3</sub>).

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[139]</sup>

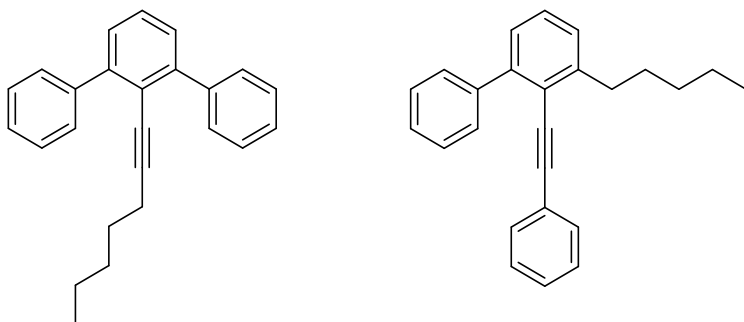
### 6.3.1.5. Cobalt-Catalyzed Cross [4+2]-Benzannulation of 1,3-Enynes with Unsymmetrical Buta-1,3-diynes



Under argon atmosphere cobaltdibromo(1,3-bis(diphenylphosphino)propane) (CoBr<sub>2</sub>(dppp)) (10 mol%), zinc powder (20 mol%) and zinc iodide (20 mol%) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL/mmol). The but-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**, 0.60 mmol, 1.2 eq) and the buta-1,3-diyne

(**38j-p**, 0.50 mmol, 1.0 eq) were added subsequently. The reaction was monitored by GC- and GC–MS analysis (14–16 h). After 50% conversion of the 1,3-enyne **41** additional but-3-en-1-yn-1-ylbenzene **38j-p** (0.3 eq) was added. The reaction was stirred at rt until complete conversion was determined by TLC and GC–MS analysis. After complete reaction *n*-pentane was added followed by filtration over a plug of silica (*n*-pentane:Et<sub>2</sub>O 1:1). The solvent was removed and the crude mixture was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O) to give the products **117/118**. The isomer ratios **117:118** were determined by integration of suitable base line separated <sup>1</sup>H NMR signals and GC-analysis.

**2'-(Hept-1-yn-1-yl)-1,1':3',1''-terphenyl (117a) and 3-pentyl-2-(phenylethynyl)-1,1'-biphenyl (118a)**



The title compounds were synthesized using CoBr<sub>2</sub>(dppp) (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), but-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**, 115 mg, 0.90 mmol, 1.8 eq) and nona-1,3-diyn-1-ylbenzene (**38j**, 98 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The products **117/118a** were obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as yellow oil (81 mg, 0.25 mmol, 50%, **117a:118a** = 61:39).

Analytical data of **117a**:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.67 – 7.55 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.47 – 7.29 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.29 – 7.10 (m, 7H, CH<sub>Ar</sub>), 2.93 (dd, *J* = 8.9, 6.5 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 1.87 – 1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.51 – 1.26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 144.8 (C<sub>Ar</sub>, q), 141.5 (C<sub>Ar</sub>, q), 131.3 (CH<sub>Ar</sub>), 129.8 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 128.14 (CH<sub>Ar</sub>), 128.08 (CH<sub>Ar</sub>), 127.9 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 127.4 (CH<sub>Ar</sub>), 127.1 (CH<sub>Ar</sub>), 124.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 121.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 96.4 (C≡C), 88.2 (C≡C), 35.5 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 30.7 (ArCH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (w), 2925 (w), 2857 (w), 1943 (w), 1878 (w), 1806 (w), 1597 (w), 1567 (w), 1492 (w), 1455 (w), 1377 (w), 1249 (w), 1177 (w), 1108 (w), 1070 (w), 1026 (w), 972 (w), 913 (w), 841 (w), 801 (w), 755 (s), 694 (s), 634 (w), 623 (w), 577 (w), 520 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 324 ( $[\text{M}]^+$ , 57), 267 (60), 256 (100), 252 (100), 239 (46), 233 (21), 215 (17), 203 (32), 178 (90), 165 (24), 57 (20), 32 (28).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 324.1878, found: 324.1865.

Analytical data of **118a**:

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.69 – 7.54 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.47 – 7.28 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2.08 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1.33 – 1.21 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.21 – 1.13 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.13 – 1.03 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.82 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

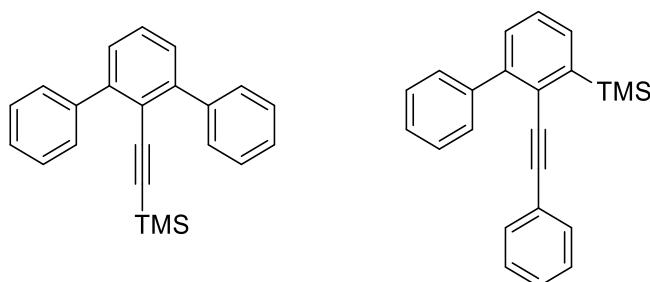
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  145.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.32 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.26 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 97.7 ( $\text{ArC}\equiv\text{CCH}_2$ ), 79.3 ( $\text{ArC}\equiv\text{CCH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 27.9 ( $\text{CH}_2$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 19.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (w), 2927 (m), 2860 (w), 1599 (w), 1569 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1422 (w), 1072 (w), 1028 (w), 914 (w), 807 (w), 756 (s), 697 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 324 ( $[\text{M}]^+$ , 8), 281 (15), 267 (30), 253 (100), 239 (13), 207 (25).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 324.1878, found: 324.1881.

**([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-ylethynyl)trimethylsilane (117b) and trimethyl(2-(phenylethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)silane (118b)**



The title compounds were synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), but-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**, 115 mg, 0.90 mmol, 1.8 eq) and trimethyl(phenylbuta-1,3-diyn-1-yl)silane (**38k**, 99 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The products **117/118b** were obtained as a mixture

of isomers after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as yellow oil (75 mg, 0.23 mmol, 46%, **117b**:**118b** = 82:18).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.65 – 7.60 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.46 – 7.32 (m, 10H, CH<sub>Ar</sub>), –0.04 (s, *J* = 3.1 Hz, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

Analytical data of the resolved signals of the major isomer **117b**:

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 141.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.8 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 127.5 (CH<sub>Ar</sub>), 120.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 103.8 (ArC≡CSi), 102.1 (ArC≡CSi), –0.5 ppm (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

Analytical data of the resolved signals of the minor isomer **118b**:

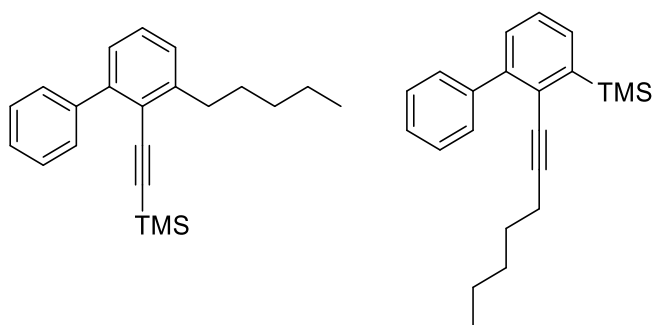
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 130.1 (CH<sub>Ar</sub>), 129.9 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.1 (CH<sub>Ar</sub>), 120.4 (CH<sub>Ar</sub>), –0.5 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (w), 2154 (w), 1600 (w), 1569 (w), 1449 (w), 1412 (w), 1248 (m), 1209 (w), 1074 (w), 1027 (w), 915 (w), 839 (s), 753 (s), 695 (s), 641 (m), 607 (m), 556 (w), 516 (w) cm<sup>–1</sup>.

**MS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* = 326 ([M]<sup>+</sup>, 43), 311 (26), 295 (68), 279 (8), 267 (31), 252 (100), 226 (5), 155 (4), 73 (11).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* calculated for C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>Si ([M]<sup>+</sup>): 326.1491, found: 326.1490.

**Trimethyl((3-pentyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)ethynyl)silane (**117c**) and trimethyl((3-pentyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)ethynyl)silane (**118c**)**



The title compounds were synthesized using CoBr<sub>2</sub>(dppp) (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), but-3-en-1-

yn-1-ylbenzene (**41**, 115 mg, 0.90 mmol, 1.8 eq) and trimethyl(nona-1,3-diyn-1-yl)silane (**38l**, 96 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The products **117/118c** were obtained as a mixture of isomers after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as yellow oil (90 mg, 0.28 mmol, 56%, **117c:118c** = 80:20). The major product (**117c**) could be separated after another flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless oil (71 mg, 0.22 mmol, 44%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.65 – 7.55 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.46 – 7.31 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.31 – 7.25 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.21 (ddd, *J* = 6.7, 5.2, 1.7 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 2.96 – 2.76 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 1.82 – 1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.49 – 1.31 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.15 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

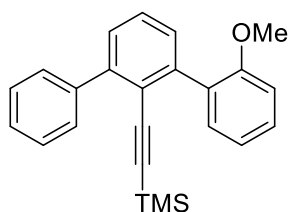
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 146.5 (C<sub>Ar</sub>, q), 145.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 141.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (CH<sub>Ar</sub>), 127.71 (CH<sub>Ar</sub>), 127.66 (CH<sub>Ar</sub>), 127.3 (CH<sub>Ar</sub>), 127.0 (CH<sub>Ar</sub>), 121.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 103.2 (ArC≡CSi), 101.9 (ArC≡CSi), 35.5 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 30.6 (ArCH<sub>2</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>), –0.2 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956 (w), 2927 (w), 2860 (w), 2152 (w), 1457 (w), 1430 (w), 1249 (m), 841 (s), 755 (s), 698 (s), 639 (m), 608 (w) cm<sup>–1</sup>.

**MS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* = 320 ([M]<sup>+</sup>, 57), 305 (41), 246 (100), 231 (64), 217 (89), 212 (67), 191 (84), 165 (11), 73 (52).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* calculated for C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>Si ([M]<sup>+</sup>): 320.1960, found: 320.1968.

**((2-Methoxy-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)ethynyl)trimethylsilane (**117d**)**



The title compound was synthesized using CoBr<sub>2</sub>(dppp) (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), but-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**, 115 mg, 0.90 mmol, 1.8 eq) and ((2-methoxyphenyl)buta-1,3-diyn-1-yl)trimethylsilane (**38m**, 114 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product **117d** was obtained after flash chromatography as single isomer (eluent: *n*-pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 30:1→5:1) as yellow oil (123 mg, 0.35 mmol, 69%).



**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 – 7.63 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.47 – 7.30 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>), 7.09 – 6.94 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), –0.06 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

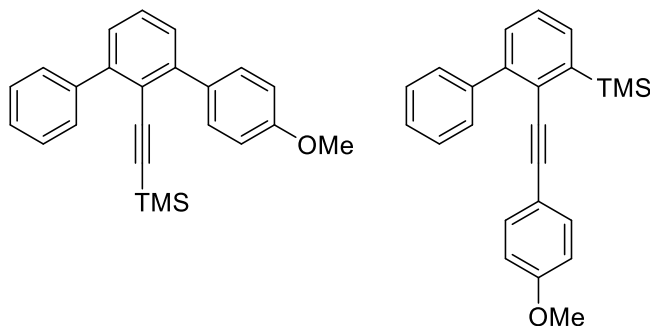
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 157.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 144.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 143.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 141.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 131.4 (CH<sub>Ar</sub>), 130.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.8 (CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (CH<sub>Ar</sub>), 128.9 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.7 (CH<sub>Ar</sub>), 127.3 (CH<sub>Ar</sub>), 121.8 (C<sub>Ar</sub>, q), 120.2 (CH<sub>Ar</sub>), 111.0 (CH<sub>Ar</sub>), 103.9 (ArC≡CSi), 100.7 (ArC≡CSi), 55.7 (OCH<sub>3</sub>), –0.3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3059 (w), 2957 (w), 2835 (w), 2156 (w), 1947 (w), 1597 (w), 1496 (w), 1459 (w), 1418 (w), 1246 (s), 1179 (w), 1106 (w), 1030 (w), 863 (s), 755 (s), 699 (s), 642 (w), 612 (w) cm<sup>–1</sup>.

**MS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  = 356 ([M]<sup>+</sup>, 100), 355 (82), 341 (45), 309 (55), 293 (27), 283 (49), 265 (66), 252 (52), 239 (34), 89 (37), 73 (44), 59 (35).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  calculated for C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>OSi ([M]<sup>+</sup>): 356.1596; found: 356.1589.

**((4-Methoxy-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)ethynyl)trimethylsilane (117e) and (2-((4-methoxyphenyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)trimethylsilane (118e)**



The title compounds were synthesized using CoBr<sub>2</sub>(dppp) (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), but-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**, 115 mg, 0.90 mmol, 1.8 eq) and ((4-methoxyphenyl)buta-1,3-diyn-1-yl)trimethylsilane (**38n**, 114 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The products **117/118e** were obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 30:1→5:1) as yellow oil (109 mg, 0.31 mmol, 61%, **117e:118e** = 91:9).

Analytical data of the major isomer **117e**:

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.67 – 7.57 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.49 – 7.30 (m, 6H, CH<sub>Ar</sub>), 7.04 – 6.88 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 0.02 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

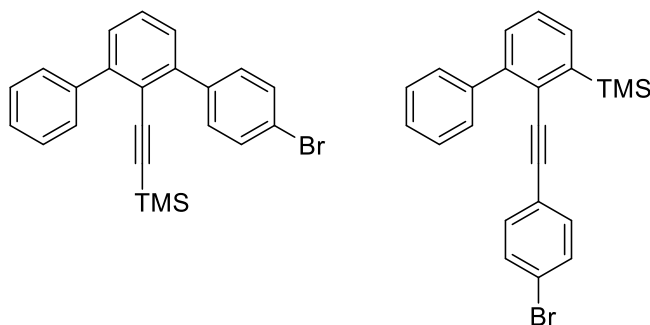
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.2 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 145.7 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 145.1 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 141.1 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 133.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.9 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.2 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 113.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 104.0 ( $\text{ArC}\equiv\text{CSi}$ ), 101.9 ( $\text{ArC}\equiv\text{CSi}$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ),  $-0.43$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3288 (w), 3056 (w), 2835 (w), 2153 (w), 1946 (w), 1884 (w), 1608 (w), 1575 (w), 1512 (m), 1453 (w), 1290 (w), 1246 (s), 1178 (w), 1110 (w), 1076 (w), 1034 (w), 839 (s), 805 (w), 759 (s), 699 (m), 638 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 356 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 325 (29), 283 (62), 268 (21), 252 (46), 239 (76), 73 (15), 59 (15), 32 (100).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{OSi}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 356.1596; found: 356.1599.

**((4-Bromo-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)ethynyl)trimethylsilane (117f) and (2-((4-bromophenyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)trimethylsilane (118f)**



The title compounds were synthesized using  $\text{CoBr}_2(\text{dppp})$  (32 mg, 0.05 mmol, 10 mol%), zinc powder (7 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc iodide (32 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), but-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**, 115 mg, 0.90 mmol, 1.8 eq) and ((4-bromophenyl)buta-1,3-diyn-1-yl)trimethylsilane (**38o**, 139 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The products **117/118f** were obtained as a mixture of isomers after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as yellow oil (122 mg, 0.30 mmol, 60%, **117f:118f** = 85:15).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.66 – 7.59 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.58 – 7.50 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.47 – 7.36 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.33 (dd,  $J$  = 7.2, 1.8 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ),  $-0.09$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**Resolved Signals of the major isomer 117f:**

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  145.6 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 144.2 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 140.9 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 140.0 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 131.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8

(CH<sub>Ar</sub>), 127.6 (CH<sub>Ar</sub>), 121.8 (C<sub>Ar</sub>, q), 120.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 103.4 (ArC≡CSi), 102.7 (ArC≡CSi), -0.5 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**Resolved Signals of the minor isomer **118f**:**

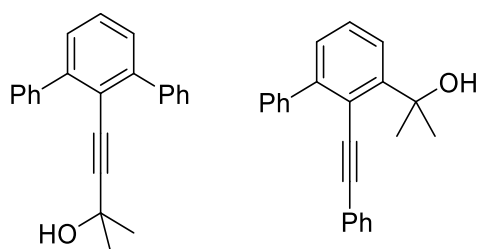
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 130.8 (CH<sub>Ar</sub>), 129.8 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 127.5 (CH<sub>Ar</sub>), 120.2 (CH<sub>Ar</sub>), 100.1 (C≡C) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2958 (w), 2153 (w), 1491 (w), 1451 (w), 1418 (w), 1388 (w), 1248 (m), 1072 (m), 1009 (m), 835 (s), 804 (m), 754 (s), 697 (s), 650 (m), 602 (w), 515 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  = 404 (M)<sup>+</sup>, 30), 391 (21), 373 (9), 332 (10), 309 (12), 295 (100), 279 (9), 265 (23), 252 (73), 73 (16).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  calculated for C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>BrSi ([M]<sup>+</sup>): 404.0596; found: 404.0596.

**4-([1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (**117g**) and 2-(2-(phenylethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)propan-2-ol (**118g**)**



The title compound was synthesized using CoBr<sub>2</sub>(dppp) (63 mg, 0.10 mmol, 20 mol%), zinc powder (11 mg, 0.20 mmol, 40 mol%), zinc iodide (64 mg, 0.20 mmol, 40 mol%), but-3-en-1-yn-1-ylbenzene (**41**, 115 mg, 0.90 mmol, 1.8 eq) and 2-methyl-6-phenylhexa-3,5-diyn-2-ol (**38p**, 82 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The product was obtained after flash chromatography as single isomer (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 30:1→5:1) as yellow oil (41 mg, 0.13 mmol, 26% (40% borsm), **117g**:**118g** = 60:40).

**Analytical data of **117g**:**

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.59 (ddd,  $J$  = 7.9, 5.0, 1.5 Hz, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.51 – 7.25 (m, 10H, CH<sub>Ar</sub>), 2.18 (s, 1H, OH), 1.59 (s, 6H, 2x CH<sub>3</sub>) ppm.

Analytical data of **118g**:

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.51 – 7.25 (m, 11H, CH<sub>Ar</sub>), 7.22 – 7.17 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.74 (s, 1H, OH), 1.87 (s, 6H, 2x CH<sub>3</sub>) ppm.

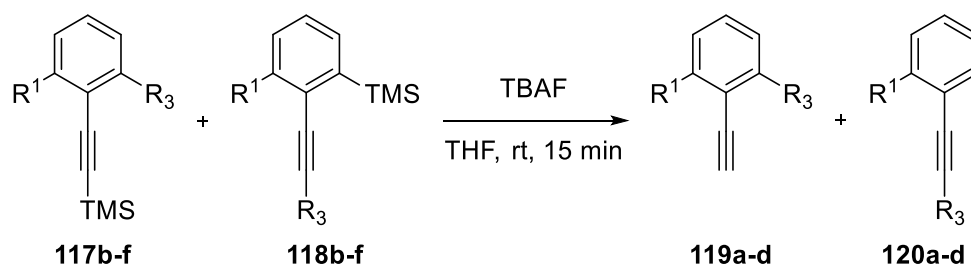
Analytical data of the mixture of **117g** and **118g**:

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 150.7 (C<sub>q</sub>), 146.9 (C<sub>q</sub>), 145.2 (C<sub>q</sub>), 141.4 (C<sub>q</sub>), 141.2 (C<sub>q</sub>), 132.6 (C<sub>q</sub>), 130.9 (2C, C<sub>q</sub>), 129.9 (CH<sub>Ar</sub>), 129.6 (CH<sub>Ar</sub>), 129.4 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.43 (2C, CH<sub>Ar</sub>), 128.41 (2C, CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (CH<sub>Ar</sub>), 128.1 (CH<sub>Ar</sub>), 127.9 (2C, CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 126.7 (CH<sub>Ar</sub>), 123.9 (CH<sub>Ar</sub>), 123.0 (CH<sub>Ar</sub>), 121.7 (C<sub>q</sub>), 118.1 (C<sub>q</sub>), 100.0 (C≡C), 89.1 (C≡C), 86.9 (C≡C), 78.9 (C≡C), 73.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 67.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 31.3 (2C, CH<sub>3</sub>), 30.2 (2C, CH<sub>3</sub>) ppm.

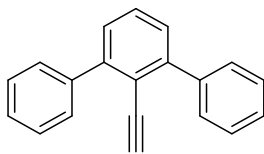
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3521 (w), 2962 (w), 2822 (w), 2021 (w), 1982 (w), 1601 (w), 1485 (w), 1460 (w), 1410 (w), 1259 (s), 1180 (w), 1101 (w), 1032 (w), 853 (s), 740 (s), 672 (s), 640 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS (EI):**  $m/z$  = 312 (7, [M]<sup>+</sup>), 294 (15), 279 (20), 253 (20), 184 (53), 169 (93), 166 (100), 151 (24), 141 (32), 126 (60), 115 (23), 43 (67).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  calculated for C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O ([M]<sup>+</sup>): 312.1514, found: 312.1521.

**6.3.1.6. Desilylation of the [4+2]-Benzannulation Products**

The TMS-substituted benzannulation products **117/118b-f** (1.0 eq) were dissolved in THF (1 mL) and TBAF (1 M in THF, 1.2 eq) was added and stirred at rt for 3 h. Upon completion, dest. water (15 mL) was added, the mixture was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 10 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> filtered and concentrated under reduced pressure. The product **119/120a-d** was obtained after flash chromatography (*n*-pentane/Et<sub>2</sub>O).

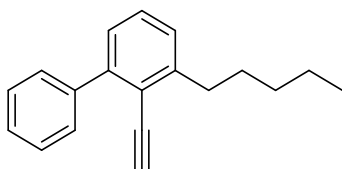
**2'-Ethynyl-1,1':3',1''-terphenyl (119a)**

The title compound was synthesized using ([1,1':3',1''-terphenyl]-2'-ylethynyl)trimethylsilane (**117b**, 37 mg, 113  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq), TBAF (1 M in THF, 140  $\mu\text{L}$ , 0.14 mmol, 1.2 eq) and THF (1 mL). The product **119a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 100:1) as yellow-orange oil (23 mg, 88.0  $\mu\text{mol}$ , 78%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.70 – 7.57 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.50 – 7.32 (m, 9H, CH<sub>Ar</sub>), 2.94 (s, 1H, C $\equiv$ CH) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  146.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 141.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.6 (CH<sub>Ar</sub>), 119.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 84.3 (ArC $\equiv$ CH), 82.1 (ArC $\equiv$ CH) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[147]</sup>

**2'-Ethynyl-3-pentyl-1,1'-biphenyl (119b)**

The title compound was synthesized using trimethyl((3-pentyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)ethynyl)silane (**117c**, 40 mg, 125  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq), TBAF (1 M in THF, 150  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol, 1.2 eq) and THF (1 mL). The product **119b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as yellow oil (30 mg, 0.12 mmol, 98%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.62 – 7.53 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.48 – 7.27 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.21 (td, *J* = 7.3, 1.5 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.21 (s, 1H, C $\equiv$ CH), 2.96 – 2.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C $\equiv$ C), 1.81 – 1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.51 – 1.27 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  146.8 (C<sub>Ar</sub>, q), 145.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 141.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 130.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 127.9 (CH<sub>Ar</sub>), 127.7 (CH<sub>Ar</sub>), 127.5 (CH<sub>Ar</sub>), 127.2 (CH<sub>Ar</sub>), 120.1

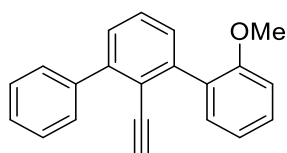
( $C_{Ar}$ , q), 84.4 ( $ArC\equiv CH$ ), 81.5 ( $ArC\equiv CH$ ), 35.2 ( $CH_2C\equiv C$ ), 32.0 ( $CH_2$ ), 30.5 ( $CH_2$ ), 22.7 ( $CH_2CH_3$ ), 14.2 ( $CH_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3291 (w), 3058 (w), 2954 (w), 2927 (m), 2860 (w), 1574 (w), 1457 (w), 1072 (w), 802 (w), 758 (s), 699 (s), 639 (w), 609 (w)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 248 ( $[M]^+$ , 28), 223 (11), 219 (29), 205 (56), 191 (100), 178 (48), 165 (43), 152 (14), 137 (4), 115 (9), 101 (7), 87 (3).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_{19}H_{20}$  ( $[M]^+$ ): 248.1565; found: 248.1567.

### 2'-Ethynyl-2-methoxy-1,1':3',1''-terphenyl (119c)



The title compound was synthesized using ((2-methoxy-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)ethynyl)trimethylsilane (**117d**, 54 mg, 150  $\mu$ mol, 1.0 eq), TBAF (1 M in THF, 180  $\mu$ L, 0.18 mmol, 1.2 eq) and THF (1 mL). The product **119c** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 15.1) as colorless oil (38 mg, 132  $\mu$ mol, 88%).

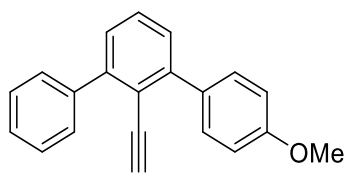
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.72 – 7.60 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.52 – 7.31 (m, 8H,  $CH_{Ar}$ ), 7.11 – 6.98 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.86 (s, 1H,  $C\equiv CH$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  157.1 ( $C_{Ar}$ , q), 145.2 ( $C_{Ar}$ , q), 143.2 ( $C_{Ar}$ , q), 141.1 ( $C_{Ar}$ , q), 131.4 ( $CH_{Ar}$ ), 130.4 ( $C_{Ar}$ , q), 129.7 ( $CH_{Ar}$ ), 129.2 ( $CH_{Ar}$ ), 129.2 ( $CH_{Ar}$ ), 128.6 ( $CH_{Ar}$ ), 128.2 ( $CH_{Ar}$ ), 127.9 ( $CH_{Ar}$ ), 127.5 ( $CH_{Ar}$ ), 120.7 ( $C_{Ar}$ , q), 120.4 ( $CH_{Ar}$ ), 111.2 ( $CH_{Ar}$ ), 83.0 ( $ArC\equiv CH$ ), 82.2 ( $ArC\equiv CH$ ), 55.8 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3281 (w), 3056 (w), 2930 (w), 2834 (w), 1578 (w), 1495 (w), 1457 (w), 1239 (m), 1180 (w), 1104 (w), 1024 (m), 815 (w), 750 (s), 697 (m), 610 (m)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 248 ( $[M]^+$ , 63), 269 (100), 253 (98), 239 (81), 226 (17), 213 (14), 200 (10), 187 (9), 163 (5), 150 (2), 134 (8), 120 (14).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_{21}H_{16}O$  ( $[M]^+$ ): 284.1201; found: 284.1210.

**2'-Ethynyl-4-methoxy-1,1':3',1''-terphenyl (119d)**

The title compound was synthesized using ((4-methoxy-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)ethynyl)trimethylsilane (**117e**, 71 mg, 200  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq), TBAF (1 M in THF, 240  $\mu\text{L}$ , 0.24 mmol, 1.2 eq) and THF (1 mL). The product **119d** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 15:1) as yellow oil (56 mg, 196  $\mu\text{mol}$ , 98%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.65 – 7.54 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.49 – 7.39 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.37 – 7.31 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.05 – 6.94 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.96 (s, 1H, C $\equiv$ CH) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  159.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 146.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 145.7 (C<sub>Ar</sub>, q), 141.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 133.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 130.8 (CH<sub>Ar</sub>), 129.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.6 (CH<sub>Ar</sub>), 119.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 113.5 (CH<sub>Ar</sub>), 84.2 (ArC $\equiv$ CH), 82.3 (ArC $\equiv$ CH), 55.4 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

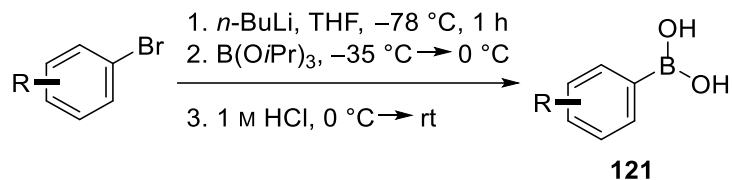
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3280 (w), 3057 (w), 2998 (w), 2959 (w), 2930 (w), 2836 (w), 1605 (w), 1508 (m), 1450 (m), 1286 (w), 1241 (s), 1178 (m), 1110 (w), 1076 (w), 1031 (m), 837 (w), 810 (w), 760 (s), 702 (m), 647 (m), 618 (m), 580 (w), 545 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+)  $m/z$  = 248 ([M]<sup>+</sup>, 49), 269 (100), 253 (96), 239 (87), 225 (21), 214 (18), 200 (8), 187 (17), 163 (14), 134 (11), 120 (7).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O ([M]<sup>+</sup>): 284.1201; found: 284.1208.

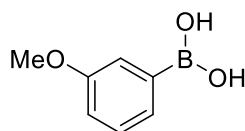
### 6.3.2. Electrochemical Mediated Oxidative Coupling of Polyarenes

#### 6.3.2.1. Synthesis of Aryl-Functionalized Boronic Acids



Under an argon atmosphere the aryl bromide (1.0 eq) was dissolved in abs. THF (2 mL/mmol) and it was cooled to  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 1.1-1.2 eq) was added dropwise and the solution was stirred for 2 h. Triisopropyl borate (1.1-1.2 eq) was added and the solution was allowed to warm up to  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  and stirred for another 2 h. After complete conversion (GCMS analysis) it was warmed up to  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The reaction was quenched by addition of aqueous hydrochloric acid (1.0 M, 25 mL) and it was allowed to warm up to rt and stirred for additional 30 min. Et<sub>2</sub>O (15 mL) was added and the two phases were separated. The aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 25 mL), the combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub>, it was filtered and the solvent was removed under reduced pressure to give the desired boronic acid **121** in satisfactory quality.

#### (3-Methoxyphenyl)boronic acid (**121a**)



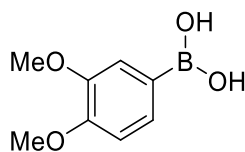
The title compound was synthesized using 1-bromo-3-methoxybenzene (1.87 g, 10.0 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 4.6 mL, 11.5 mmol, 1.15 eq), triisopropyl borate (2.65 mL, 11.5 mmol, 1.15 eq) and was obtained after work-up as white solid (1.43 g, 9.42 mmol, 94%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.82 (dt,  $J = 7.2, 1.1$  Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.74 (dd,  $J = 2.8, 1.0$  Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.44 (dd,  $J = 8.2, 7.3$  Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.14 (ddd,  $J = 8.3, 2.8, 1.1$  Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  159.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.4 (CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (2C, CH<sub>Ar</sub> u. C<sub>Ar</sub>, q), 120.6 (CH<sub>Ar</sub>), 118.6 (CH<sub>Ar</sub>), 55.4 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[148]</sup>



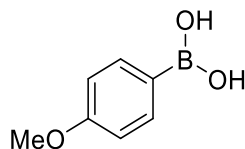
**(3,4-Dimethoxyphenyl)boronic acid (121b)**

The title compound was synthesized using 4-bromo-1,2-dimethoxybenzene (2.17 g, 10.0 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 4.6 mL, 11.5 mmol, 1.15 eq), triisopropyl borate (2.65 mL, 11.5 mmol, 1.15 eq) and was obtained after work-up as white solid (743 mg, 4.08 mmol, 40%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.83 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.65 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.99 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 4.00 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.95 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 148.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.9 (2C, CH<sub>Ar</sub> u. C<sub>Ar</sub>, q), 117.5 (CH<sub>Ar</sub>), 110.8 (CH<sub>Ar</sub>), 55.9 (OCH<sub>3</sub>), 55.8 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[149]</sup>

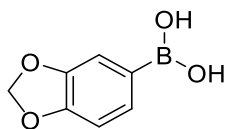
**(4-Methoxyphenyl)boronic acid (121c)**

The title compound was synthesized using 1-bromo-4-methoxybenzene (1.87 g, 10.0 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 4.6 mL, 11.5 mmol, 1.15 eq), triisopropyl borate (2.65 mL, 11.5 mmol, 1.15 eq) and was obtained after work-up as white solid (1.07 g, 7.04 mmol, 70%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.20 – 8.11 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.06 – 6.97 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 163.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 137.6 (2C, CH<sub>Ar</sub> u. C<sub>Ar</sub>, q), 113.7 (CH<sub>Ar</sub>), 55.3 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[148]</sup>

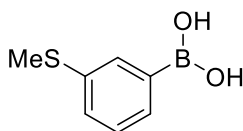
**Benzo[*d*][1,3]dioxol-5-ylboronic acid (121d)**

The title compound was synthesized using 5-bromobenzo[*d*][1,3]dioxole (2.00 g, 9.95 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 4.0 mL, 10.9 mmol, 1.10 eq), triisopropyl borate (2.8 mL, 11.9 mmol, 1.2 eq) and was obtained after work-up as white solid (1.34 g, 8.08 mmol, 81%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.45 – 7.26 (m, 2H, *CH*<sub>Ar</sub>), 6.95 – 6.84 (m, 1H, *CH*<sub>Ar</sub>), 6.00 (s, 2H, *CH*<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 148.8 (*C*<sub>Ar</sub>, q), 148.4 (*C*<sub>Ar</sub>, q), 128.7 (*CH*<sub>Ar</sub>), 121.6 (*CH*<sub>Ar</sub>), 113.2 (*CH*<sub>Ar</sub>), 112.6 (*CH*<sub>Ar</sub>), 100.4 (*CH*<sub>2</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[150]</sup>

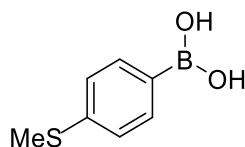
**(3-(Methylthio)phenyl)boronic acid (121e)**

The title compound was synthesized using (3-bromophenyl)(methyl)sulfane (3.05 g, 15.0 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 6.6 mL, 16.5 mmol, 1.1 eq), triisopropyl borate (2.9 mL, 19.8 mmol, 1.2 eq) and was obtained after work-up as white solid (2.38 g, 14.2 mmol, 94%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.08 (dd, *J* = 2.2, 1.1 Hz, 1H, *CH*<sub>Ar</sub>), 7.98 (dt, *J* = 6.9, 1.4 Hz, 1H, *CH*<sub>Ar</sub>), 7.55 – 7.35 (m, 2H, *CH*<sub>Ar</sub>), 2.57 (s, 3H, *SCH*<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 138.4 (*C*<sub>Ar</sub>, q), 133.9 (2C, *CH*<sub>Ar</sub> u. *C*<sub>Ar</sub>, q), 132.5 (*CH*<sub>Ar</sub>), 131.2 (*CH*<sub>Ar</sub>), 128.7 (*CH*<sub>Ar</sub>), 16.2 (*SCH*<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[151]</sup>

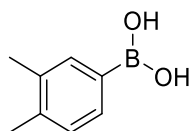
**(4-(Methylthio)phenyl)boronic acid (121f)**

The title compound was synthesized using (4-bromophenyl)(methyl)sulfane (4.02 g, 20.0 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 8.8 mL, 22.0 mmol, 1.1 eq), triisopropyl borate (5.5 mL, 22.0 mmol, 1.2 eq) and was obtained after work-up as white solid (3.16 g, 18.1 mmol, 94%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.09 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.33 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 2.54 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 135.9 (CH<sub>Ar</sub>), 133.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 125.0 (CH<sub>Ar</sub>), 14.9 (SCH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[150]</sup>

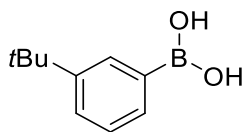
**(3,4-Dimethylphenyl)boronic acid (121g)**

The title compound was synthesized using 4-bromo-1,2-dimethylbenzene (2.70 g, 14.6 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 6.7 mL, 16.8 mmol, 1.15 eq), triisopropyl borate (3.9 mL, 16.8 mmol, 1.15 eq) and was obtained after work-up as white solid (2.14 g, 14.3 mmol, 98%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.69 – 7.44 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.10 (dd, *J* = 12.4, 7.4 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 2.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 138.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 137.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 135.4 (CH<sub>Ar</sub>), 134.7 (CH<sub>Ar</sub>), 131.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 19.5 (CH<sub>3</sub>), 19.4 (CH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[149]</sup>

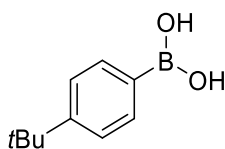
**(3-(*tert*-Butyl)phenyl)boronic acid (121h)**

The title compound was synthesized using 1-bromo-3-(*tert*-butyl)benzene (526 mg, 2.47 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 1.1 mL, 2.84 mmol, 1.15 eq), triisopropyl borate (0.7 mL, 2.84 mmol, 1.15 eq) and was obtained after work-up as white solid (338 mg, 1.90 mmol, 77%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.39 – 8.29 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.08 (dd, *J* = 7.2, 1.3 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.67 (dt, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.49 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 1.45 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 150.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 132.9 (CH<sub>Ar</sub>), 132.5 (CH<sub>Ar</sub>), 130.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 34.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

One signal for a quaternary aromatic carbon is missing in the <sup>13</sup>C NMR spectrum. The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[152]</sup>

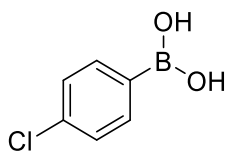
**(4-(*tert*-Butyl)phenyl)boronic acid (121i)**

The title compound was synthesized using 1-bromo-4-(*tert*-butyl)benzene (4.26 g, 20.0 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 8.8 mL, 22.0 mmol, 1.0 eq), triisopropyl borate (5.5 mL, 24.0 mmol, 1.2 eq) and was obtained after work-up as white solid (3.42 g, 19.2 mmol, 96%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.80 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.44 – 7.37 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 1.30 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 151.7 (C<sub>Ar</sub>, q), 133.3 (CH<sub>Ar</sub>), 124.0 (CH<sub>Ar</sub>), 114.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 34.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[152]</sup>

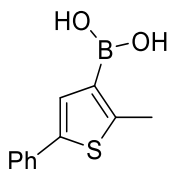
**(4-Chlorophenyl)boronic acid (121j)**

The title compound was synthesized using 1-bromo-4-chlorobenzene (2.70 g, 10.0 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 4.6 mL, 11.5 mmol, 1.15 eq), triisopropyl borate (2.65 mL, 11.5 mmol, 1.15 eq) and was obtained after work-up as white solid (1.41 g, 9.00 mmol, 90%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.95 – 7.63 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.50 – 7.28 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 135.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 135.2 (CH<sub>Ar</sub>), 134.5 (C<sub>Ar</sub>, q), 127.5 (CH<sub>Ar</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[149]</sup>

**(2-Methyl-5-phenylthiophen-3-yl)boronic acid (121k)**

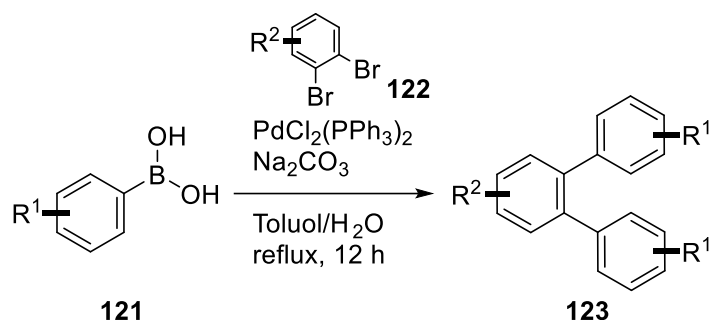
The title compound was synthesized using 3-bromo-2-methyl-5-phenylthiophene (2.97 g, 9.89 mmol, 1.0 eq), *n*-BuLi solution (2.5 M in hexane, 4.4 mL, 10.9 mmol, 1.1 eq), triisopropyl borate (3.0 mL, 13.1 mmol, 1.2 eq) and was obtained after work-up as white solid (1.98 g, 9.10 mmol, 92%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.70 – 7.58 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.58 – 7.52 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.40 (tdd, *J* = 7.0, 4.5, 2.6 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.27 (tq, *J* = 6.6, 1.3 Hz, 1H, CH<sub>Furan</sub>), 2.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 148.5 (C<sub>Ar</sub>, q), 147.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 138.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.7 (CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (CH<sub>Ar</sub>), 126.8 (C<sub>Ar</sub>, q), 125.1 (CH<sub>Ar</sub>), 124.9 (CH<sub>Ar</sub>), 15.6 (CH<sub>3</sub>) ppm.

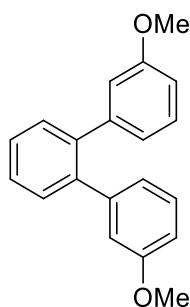
The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[153]</sup>

### 6.3.2.2. SUZUKI Cross-Coupling Reaction for the Synthesis of Therphenyl Derivatives



The aryl halogenide **122** (1.0) and the boronic acid **121** (1.0-1.5 eq) were dissolved in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 15-30 mL/mmol). Then  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (5 mol%) was added and the reaction was refluxed until complete conversion was determined by GC-MS analysis (14-20 h). After complete conversion the reaction was cooled to rt, the organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x 15 mL). The combined organic phases were dried over  $\text{MgSO}_4$ , it was filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (*n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ ) or by recrystallization to give the product **123**. Recrystallization was performed as followed: The crude product was suspended in EtOH (10 mL) and heated up to 78 °C. More EtOH was added until the remaining solid had dissolved completely. Then, it was cooled down over night. The precipitate was filtered and it was dried under reduced pressure.

#### 3,3''-Dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (**123a**)



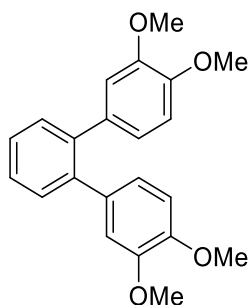
The title compound was synthesized using 1,2-dibromobenzene (**122a**, 2.35 g, 9.96 mmol, 1.0 eq), 3-methoxyphenylboronic acid (**121a**, 3.05 g, 20.1 mmol, 2.0 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (562 mg, 0.49 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 300 mL). The product **123a** was obtained after recrystallization in EtOH (13 mL, reflux) and filtration as white solid (2.22 g, 7.65 mmol, 77%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.51 – 7.40 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.16 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.83 – 6.74 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 6.70 (dd, *J* = 2.6, 1.6 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.63 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 143.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 140.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 130.5 (CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.7 (CH<sub>Ar</sub>), 122.4 (CH<sub>Ar</sub>), 115.3 (CH<sub>Ar</sub>), 112.9 (CH<sub>Ar</sub>), 55.3 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[52c]</sup>

### 3,3'',4,4''-Tetramethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (**123b**)

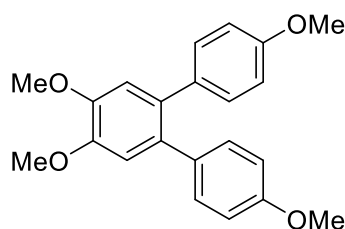


The title compound was synthesized using 1,2-dibromobenzene (**122a**, 4.72 g, 20.0 mmol, 1.0 eq), (3,4-dimethoxyphenyl)boronic acid (**121b**, 7.64 g, 42.0 mmol, 2.1 eq) and PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (702 mg, 1.00 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 500 mL). The product **123b** was obtained after recrystallization in EtOH (74 mL, reflux) and filtration as white solid (6.24 g, 17.8 mmol, 89%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.49 – 7.35 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 6.78 (d, *J* = 1.1 Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 6.62 (t, *J* = 1.2 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 3.86 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.61 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.5 (C<sub>Ar</sub>, q), 148.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 140.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 134.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 130.5 (CH<sub>Ar</sub>), 127.4 (CH<sub>Ar</sub>), 122.0 (CH<sub>Ar</sub>), 113.8 (CH<sub>Ar</sub>), 111.1 (CH<sub>Ar</sub>), 56.1 (OCH<sub>3</sub>), 55.9 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[52d]</sup>

**4,4',4'',5'-Tetramethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (123c)**

The title compound was synthesized using 1,2-dibromo-4,5-dimethoxybenzene (**122b**, 888 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq), (4-methoxyphenyl)boronic acid (**121c**, 1.00 g, 6.60 mmol, 2.2 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (105 mg, 0.15 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 20 mL). The product **123c** was obtained after recrystallization in EtOH (25 mL, reflux) and filtration as white solid (915 mg, 2.61 mmol, 87%).

**m.p.** 140-141 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.12 – 7.02 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.90 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.83 – 6.72 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.93 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.79 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

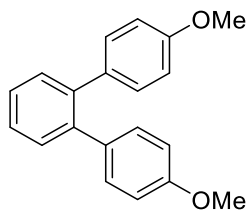
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 148.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 132.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3000 (w), 2956 (w), 2836 (w), 1604 (w), 1495 (s), 1461 (w), 1440 (w), 1234 (s), 1170 (s), 1110 (w), 1024 (s), 915 (w), 871 (w), 830 (m), 808 (m), 781 (w), 617 (w), 537 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 350 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 335 (10), 307 (25), 292 (3), 261(5), 233 (3), 189 (5), 152 (4), 132 (7), 89 (2).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$  ( $[\text{M}]^+$ ): 350.1518; found: 350.1510.



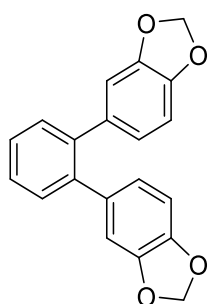
**4,4''-Dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (123d)**

The title compound was synthesized using 1,2-dibromobenzene (**122a**, 708 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq), 4-methoxyphenyl)boronic acid (**121c**, 912 mg, 6.00 mmol, 2.0 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (105 mg, 0.15 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 50 mL). The product **123d** was obtained after recrystallization in EtOH (17 mL, reflux) and filtration as white solid (784 mg, 2.70 mmol, 90%).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.37 (p,  $J = 2.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.13 – 7.01 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.82 – 6.72 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.79 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[52c]</sup>

**1,2-Bis(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)benzene (123e)**

The title compound was synthesized using 1,2-dibromobenzene (**122a**, 708 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq), benzo[d][1,3]dioxol-5-ylboronic acid (**121d**, 1.10 g, 6.60 mmol, 2.2 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (105 mg, 0.15 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 20 mL). The product **123e** was obtained after recrystallization in EtOH (25 mL, reflux) and filtration as white solid (688 mg, 2.16 mmol, 72%).

**m.p.** 125-127 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.36 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.71 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.67 – 6.58 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.93 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

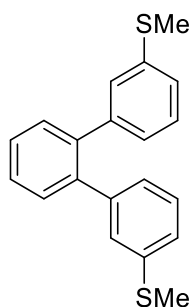
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 146.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 135.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 110.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 108.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 101.0 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2956$  (w), 2904 (w), 2868 (w), 1602 (w), 1497 (s), 1459 (s), 1384 (w), 1353 (m), 1262 (s), 1235 (s), 1201 (s), 1160 (s), 1114 (w), 1028 (s), 918 (w), 869 (w), 832 (s), 795 (m), 738 (w), 654 (w), 568 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 318$  (100,  $[\text{M}]^+$ ), 287 (8), 259 (15), 231 (6), 202 (23), 189 (4), 158 (7), 129 (4), 101 (15), 75 (2).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$  ( $[\text{M}]^+$ ): 318.0892; found: 318.0891.

### 3,3''-Bis(methylthio)-1,1':2',1''-terphenyl (**123f**)



The title compound was synthesized using 1,2-dibromobenzene (**122a**, 1.28 g, 5.42 mmol, 1.0 eq), (3-(methylthio)phenyl)boronic acid (**121e**, 2.00 g, 11.9 mmol, 2.2 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (190 mg, 0.27 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 20 mL). The product **123f** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:1) white solid (1.38 g, 4.29 mmol, 81%).

**m.p.** 69-71  $^\circ\text{C}$ .

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.48 – 7.41 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.20 – 7.09 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.04 – 6.91 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2.26 (s, 6H,  $\text{SCH}_3$ ) ppm.

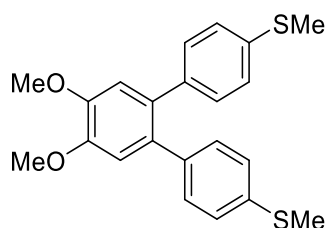
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 16.0 ( $\text{SCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3054 (w), 2976 (w), 2917 (w), 2863 (w), 1585 (w), 1562 (w), 1462 (w), 1433 (w), 1396 (w), 1262 (w), 1165 (w), 1093 (w), 1026 (w), 960 (w), 878 (w), 788 (m), 754 (s), 695 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 322 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 274 (24), 260 (17), 259 (24), 228 (46).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 322.0850; found: 322.0850.

**(4',5'-Dimethoxy-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(methylsulfane) (123g)**



The title compound was synthesized using 1,2-dibromo-4,5-dimethoxybenzene (**122b**, 592 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq), (4-(methylthio)phenyl)boronic acid (**121f**, 739 mg, 4.40 mmol, 2.2 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (70 mg, 0.10 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 20 mL). The product **123g** was obtained after recrystallization in EtOH (21 mL, reflux) and filtration as yellow solid (681 mg, 1.78 mmol, 89%).

**m.p.** 135-137 °C.

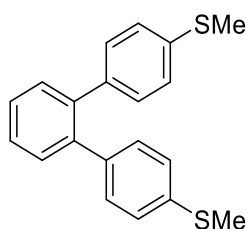
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.09 (q,  $J$  = 8.5 Hz, 8H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.90 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.93 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.47 (s, 6H,  $\text{SCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 136.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 132.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 15.9 ( $\text{SCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2963 (w), 2920 (w), 2839 (w), 1598 (w), 1546 (w), 1516 (w), 1483 (s), 1441 (s), 1384 (w), 1347 (m), 1259 (m), 1232 (s), 1204 (s), 1160 (s), 1095 (m), 961 (w), 862 (w), 824 (s), 793 (s), 735 (w), 638 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 382 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 367 (6), 339 (17), 320 (3), 292 (13), 245 (7), 202 (9), 148 (10), 105 (11), 77 (9).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 382.1061; found: 382.1062.

**4,4''-Bis(methylthio)-1,1':2',1''-terphenyl (123h)**

The title compound was synthesized using 1,2-dibromobenzene (**122a**, 472 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq), (4-(methylthio)phenyl)boronic acid (**121f**, 739 mg, 4.40 mmol, 2.2 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (70 mg, 0.10 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 20 mL). The product **123h** was obtained after recrystallization in EtOH (12 mL, reflux) and filtration as white solid (77 mg, 0.24 mmol, 12%).

**m.p.** 125-128 °C.

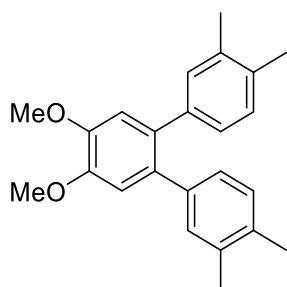
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.56 – 7.27 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.10 (q,  $J = 8.5$  Hz, 8H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2.47 (s, 6H,  $\text{SCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  139.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 136.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 15.7 ( $\text{SCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3021$  (w), 2964 (w), 2916 (w), 1591 (w), 1471 (m), 1426 (w), 1392 (w), 1259 (w), 1090 (m), 1004 (w), 959 (w), 807 (s), 760 (s), 550 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 322$  (100,  $[\text{M}]^+$ ), 274 (11), 258 (13), 228 (52), 215 (9), 189 (3), 152 (4), 129 (6), 107 (2).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 322.0850; found: 322.0845.

**4',5'-Dimethoxy-3,3'',4,4''-tetramethyl-1,1':2',1''-terphenyl (123i)**

The title compound was synthesized using 1,2-dibromo-4,5-dimethoxybenzene (**122b**, 592 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq), (3,4-dimethylphenyl)boronic acid (**121g**, 900 mg, 6.00 mmol, 3.0 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (70 mg, 0.10 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 20 mL). The product **123i** was obtained after recrystallization in EtOH (16 mL, reflux) and filtration as white solid (631 mg, 1.82 mmol, 91%).

**m.p.** 105-108 °C.

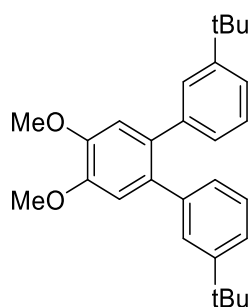
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.01 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.98 – 6.90 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.82 (dd,  $J = 7.8, 2.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.94 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.23 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 135.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 19.7 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3003$  (m), 2913 (m), 2837 (m), 1601 (m), 1493 (s), 1445 (s), 1867 (m), 1338 (m), 1237 (s), 1203 (s), 1177 (m), 1146 (s), 1031 (s), 859 (m), 813 (s), 774 (s), 583 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 346$  (100,  $[\text{M}]^+$ ), 331 (5), 303 (19), 288 (2), 273 (12), 259 (4), 245 (7), 230 (8), 215 (5), 197 (2), 173 (2), 158 (4), 115 (3).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 346.1933; found: 346.1921.

**3,3''-Di-*tert*-butyl-4',5'-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (123j)**

The title compound was synthesized using 1,2-dibromo-4,5-dimethoxybenzene (**122b**, 592 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq), (3-(*tert*-butyl)phenyl)boronic acid (**121h**, 783 mg, 4.40 mmol, 2.2 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (70 mg, 0.10 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 20 mL). The product **123j** was obtained after recrystallization in EtOH (15 mL, reflux) and filtration as white solid (773 mg, 1.92 mmol, 96%).

**m.p.** 82-85 °C.

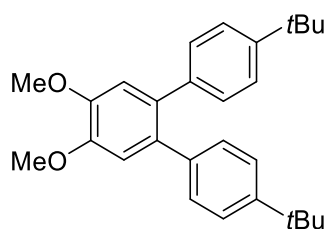
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26 – 7.08 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.03 – 6.96 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.96 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.09 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 148.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 34.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3056 (w), 2956 (s), 2905 (w), 2868 (w), 2838 (w), 1601 (w), 1515 (s), 1475 (s), 1457 (s), 1414 (w), 1386 (w), 1350 (w), 1321 (w), 1252 (s), 1234 (s), 1206 (s), 1165 (s), 1030 (s), 860 (m), 795 (s), 754 (m), 708 (s), 602 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 402 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 387 (4), 359 (4), 331 (7), 319 (22), 301 (4), 270 (10), 241 (3), 207 (5), 165 (2), 128 (2), 91 (7), 67 (2), 57 (29).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 402.2559; found: 402.2559.

**4,4''-Di-*tert*-butyl-4',5'-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (123k)**

The title compound was synthesized using 1,2-dibromo-4,5-dimethoxybenzene (**122b**, 888 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq), (4-(*tert*-butyl)phenyl)boronic acid (**121i**, 1.18 g, 6.60 mmol, 2.2 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (105 mg, 0.15 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 20 mL). The product **123k** was obtained after recrystallization in EtOH (21 mL, reflux) and filtration as white solid (1.14 g, 2.81 mmol, 94%).

**m.p.** 120-122 °C.

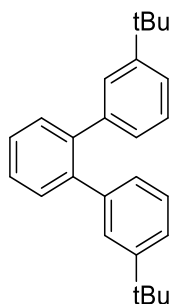
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.25 – 7.18 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.11 – 7.03 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.95 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.94 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.31 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 148.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 114.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 34.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956 (w), 2904 (w), 2868 (w), 1602 (w), 1497 (s), 1459 (s), 1384 (w), 1353 (m), 1262 (s), 1235 (s), 1201 (s), 1160 (s), 1114 (w), 1028 (s), 918 (w), 869 (w), 832 (s), 795 (m), 738 (w), 654 (w), 568 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 402 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 387 (56), 359 (1), 316 (12), 274 (2), 241 (2), 215 (3), 186 (11), 158 (9), 115 (3), 59 (23).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 402.2559; found: 402.2555.

**3,3''-Di-*tert*-butyl-1,1':2',1''-terphenyl (123l)**

The title compound was synthesized using 1,2-dibromobenzene (**122a**, 532 mg, 2.25 mmol, 1.0 eq), (3-(*tert*-butyl)phenyl)boronic acid (**121h**, 961 mg, 5.40 mmol, 2.4 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (79 mg, 0.11 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 20 mL). The product **123l** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 30:1) as white solid (641 mg, 1.87 mmol, 83%).

**m.p.** 123-125 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.44 – 7.30 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.19 – 7.07 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.01 (dt,  $J = 6.6, 2.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.93 (q,  $J = 1.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 1.01 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

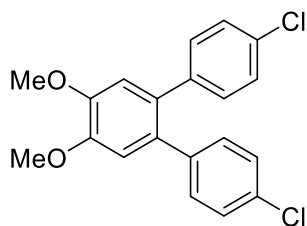
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  150.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 34.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3069$  (w), 3027 (w), 2958 (s), 2902 (w), 2866 (w), 1599 (w), 1466 (s), 1400 (w), 1359 (w), 1254 (w), 1062 (w), 1028 (w), 925 (w), 897 (w), 793 (m), 752 (s), 705 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 342$  (100,  $[\text{M}]^+$ ), 327 (15), 271 (48), 253 (7), 241 (10), 229 (12), 215 (6), 202 (4), 156 (7), 142 (5), 128 (6).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 342.2348; found: 342.2353.



**4,4''-Dichloro-4',5'-dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (123m)**

The title compound was synthesized using 1,2-dibromo-4,5-dimethoxybenzene (**122b**, 592 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq), (4-chlorophenyl)boronic acid (**121j**, 688 mg, 4.40 mmol, 2.2 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (70 mg, 0.10 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 20 mL). The product **123m** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  5:1) as white solid (677 mg, 1.86 mmol, 93%).

**m.p.** 150-152 °C.

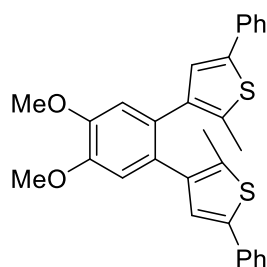
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.24 – 7.16 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.09 – 7.00 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.88 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.94 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 132.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 132.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2991 (w), 2959 (w), 2931 (w), 2904 (w), 2835 (w), 1599 (w), 1519 (w), 1483 (s), 1459 (m), 1347 (m), 1246 (s), 1203 (s), 1163 (s), 1086 (m), 1029 (s), 869 (w), 827 (s), 731 (s), 700 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 358 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 343 (10), 315 (22), 265 (13), 215 (6), 202 (24), 189 (2), 162 (4), 136 (16), 125 (3), 100 (7), 75 (4).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 358.0527; found: 358.0521.

**3,3'-(4,5-Dimethoxy-1,2-phenylene)bis(2-methyl-5-phenylthiophene) (123n)**

The title compound was synthesized using 1,2-dibromo-4,5-dimethoxybenzene (**122b**, 888 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq), (2-methyl-5-phenylthiophen-3-yl)boronic acid (**121k**, 1.44 g, 6.60 mmol, 2.2 eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (105 mg, 0.15 mmol, 5 mol%) in degassed toluene and aqueous sodium carbonate solution (2.5 M, 1:1 v/v, 20 mL). The product **123n** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  5:1) as yellow solid (1.14 g, 2.81 mmol, 94%).

**m.p.** 148-149 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.44 – 7.32 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.27 – 7.19 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.19 – 7.04 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.87 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.85 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.86 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.07 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

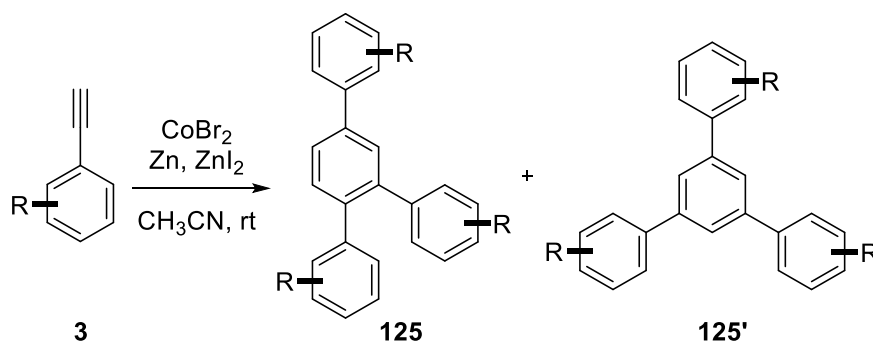
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3064 (w), 2997 (w), 2908 (w), 2834 (w), 1599 (w), 1493 (m), 1457 (m), 1376 (w), 1253 (m), 1208 (s), 1263 (w), 1108 (m), 1019 (m), 945 (w), 870 (w), 840 (m), 752 (s), 686 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 318 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 287 (8), 259 (15), 231 (6), 202 (23), 189 (4), 158 (7), 129 (4), 101 (15), 75 (2).

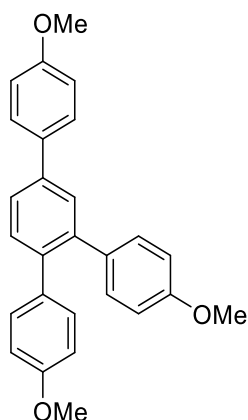
**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 482.1374; found: 482.1361.

### 6.3.2.3. Cobalt-Catalysed [2+2+2]-Cyclotrimerization of Phenylacetylene Derivatives



Under argon atmosphere cobalt(II) bromide (5 mol%), zinc powder (10 mol%) and dried zinc iodide (10 mol%) were dissolved in CH<sub>3</sub>CN (2 mL/mmol). The alkyne **3** (1.0 eq) was added and the reaction was stirred at ambient temperature until complete conversion was determined by TLC analysis (1 h). After completion *n*-pentane was added followed by filtration over a plug of silica (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O) and the solvent was removed. The crude product was suspended in EtOH (1 mL/mmol) and heated to reflux. More EtOH was added until the remaining solid had dissolved completely. Then, water was added until precipitation was observed and the mixture was cooled down over 16 h. The solid was filtered and dried under reduced pressure to give the product **125**.

#### 4,4''-Dimethoxy-4'-(4-methoxyphenyl)-1,1':2,1''-terphenyl (**125a**)



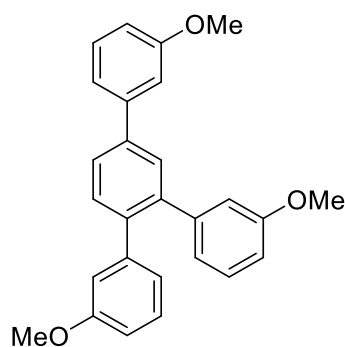
The title compound was prepared using CoBr<sub>2</sub> (44 mg, 0.20 mmol, 5 mol%), zinc powder (26 mg, 0.40 mmol, 10 mol%), zinc iodide (128 mg, 0.40 mmol, 10 mol%) and 1-ethynyl-4-methoxybenzene (**3b**, 526 g, 3.98 mmol, 1.0 eq). The product **125a** was obtained after recrystallization in EtOH/H<sub>2</sub>O (23 mL, 2:1 v/v, reflux) and filtration as yellow solid (456 mg, 1.15 mmol, 87%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.67 – 7.55 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.45 (dd, *J* = 7.8, 0.7 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.20 – 7.06 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.08 – 6.95 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.80 (dq, *J* = 8.4, 3.0 Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 158.5 (C<sub>Ar</sub>, q), 158.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 140.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 139.8 (C<sub>Ar</sub>, q), 138.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 134.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 133.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 133.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 131.13 (CH<sub>Ar</sub>), 131.10 (CH<sub>Ar</sub>), 131.0 (CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (CH<sub>Ar</sub>), 125.5 (CH<sub>Ar</sub>), 114.4 (CH<sub>Ar</sub>), 113.6 (CH<sub>Ar</sub>), 113.6 (CH<sub>Ar</sub>), 55.5 (OCH<sub>3</sub>), 55.33 (OCH<sub>3</sub>), 55.32 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[113]</sup>

### 3,3''-Dimethoxy-4'-(3-methoxyphenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**125b**)



The title compound was prepared using CoBr<sub>2</sub> (121 mg, 0.56 mmol, 5 mol%), zinc powder (73 mg, 1.12 mmol, 10 mol%), zinc iodide (358 mg, 1.12 mmol, 10 mol%) and 1-ethynyl-3-methoxybenzene (**3k**, 1.47 g, 11.1 mmol, 1.0 eq). The product **125b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 3:1) and filtration as yellow oil (1.46 g, 3.68 mmol, 91%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 – 7.63 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.53 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.39 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.32 – 7.14 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 6.94 (dd, *J* = 8.2, 2.5 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.87 – 6.72 (m, 6H, CH<sub>Ar</sub>), 3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.65 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.64 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

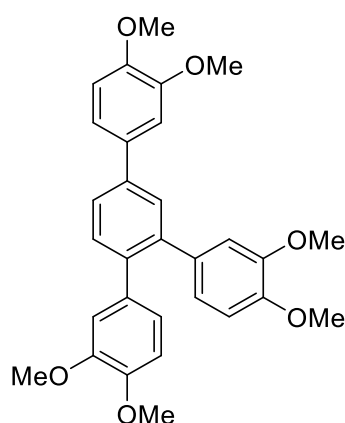
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 160.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 159.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 159.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 143.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 142.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 142.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 141.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 140.5 (C<sub>Ar</sub>, q), 139.8 (C<sub>Ar</sub>, q), 131.0 (CH<sub>Ar</sub>), 130.0 (CH<sub>Ar</sub>), 129.4 (CH<sub>Ar</sub>), 129.10 (CH<sub>Ar</sub>), 129.07 (CH<sub>Ar</sub>), 126.4 (CH<sub>Ar</sub>), 122.5 (CH<sub>Ar</sub>), 122.4 (CH<sub>Ar</sub>), 119.8 (CH<sub>Ar</sub>), 115.4 (CH<sub>Ar</sub>), 115.3 (CH<sub>Ar</sub>), 113.1 (CH<sub>Ar</sub>), 113.0 (CH<sub>Ar</sub>), 112.98 (CH<sub>Ar</sub>), 112.9 (CH<sub>Ar</sub>), 55.5 (OCH<sub>3</sub>), 55.29 (OCH<sub>3</sub>), 55.27 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2999 (w), 2939 (w), 2836 (w), 1582 (w), 1518 (m), 1485 (m), 1448 (m), 1243 (s), 1212 (m), 1134 (s), 1020 (s), 867 (w), 809 (s), 761 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 396 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 365 (10), 333 (7), 278 (5), 198 (5), 144 (3), 91 (5).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3$  ( $[\text{M}]^+$ ): 396.1725; found: 396.1727.

**4'-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3,3'',4,4''-tetramethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (125c)**

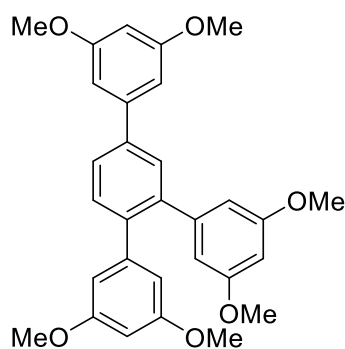


The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2$  (14 mg, 0.23 mmol, 5 mol%), zinc powder (30 mg, 0.46 mmol, 10 mol%), zinc iodide (147 mg, 0.46 mmol, 10 mol%) and 4-ethynyl-1,2-dimethoxybenzene (**31**, 760 mg, 4.69 mmol, 1.0 eq). The product **125c** was obtained after recrystallization in EtOH (17 mL, reflux) and filtration as yellow solid (596 mg, 1.23 mmol, 78%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.61 – 7.47 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.42 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.17 – 7.07 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.89 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.81 – 6.67 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.58 (dd,  $J$  = 9.6, 1.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.88 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.79 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.79 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.55 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.54 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 149.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 148.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 148.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 148.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 148.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 119.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 111.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 111.12 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 111.09 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 110.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.2 (2C,  $\text{OCH}_3$ ), 56.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.8 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[65b]</sup>

**4'-(3,5-Dimethoxyphenyl)-3,3'',5,5''-tetramethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (125d)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2$  (68 mg, 0.31 mmol, 5 mol%), zinc powder (41 mg, 0.62 mmol, 10 mol%), zinc iodide (198 mg, 0.62 mmol, 10 mol%) and 1-ethynyl-3,5-dimethoxybenzene (**3m**, 1.00 g, 6.17 mmol, 1.0 eq). The product **125d** was obtained after recrystallization in EtOH (24 mL, reflux) and filtration as yellow solid (753 mg, 1.55 mmol, 75%).

**m.p.** 167-168 °C.

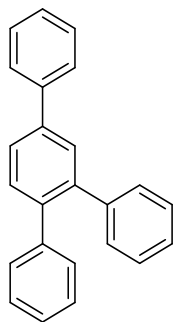
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.67 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.63 (dd,  $J = 7.9, 2.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.52 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.81 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.50 (t,  $J = 2.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.41 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.39 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.35 (dt,  $J = 4.4, 2.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.86 (s, 6H, 2x  $\text{OCH}_3$ ), 3.65 (s, 6H, 2x  $\text{OCH}_3$ ), 3.65 (s, 6H, 2x  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.3 (2C,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 160.50 (2C,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 160.45 (2C,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 143.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 143.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 142.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 108.1 (2C,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 108.0 (2C,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 105.6 (2C,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 99.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 99.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 99.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 55.6 (2C,  $\text{OCH}_3$ ), 55.49 (2C,  $\text{OCH}_3$ ), 55.46 (2C,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3009$  (w), 2937 (w), 2837 (w), 1591 (s), 1456 (w), 1422 (w), 1332 (w), 1199 (m), 1046 (w), 1031 (w), 935 (w), 860 (w), 830 (s), 699 (w), 568 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 486$  (100,  $[\text{M}]^+$ ), 471 (7), 455 (7), 364 (9), 243 (7), 191 (2), 84 (17).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_6$  ( $[\text{M}]^+$ ): 486.2042; found: 486.2045.

**4'-Phenyl-1,1':2',1''-terphenyl (125e)**

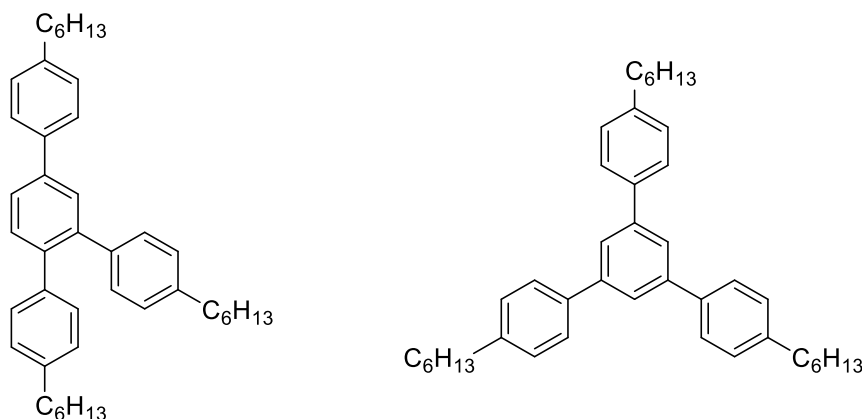
The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2$  (109 mg, 0.50 mmol, 5 mol%), zinc powder (65 mg, 1.00 mmol, 10 mol%), zinc iodide (319 mg, 1.00 mmol, 10 mol%) and ethynylbenzene (**14**, 1.02 g, 10.0 mmol, 1.0 eq). The product **125e** was obtained after recrystallization in EtOH/H<sub>2</sub>O (25 mL, 1:1 v/v, reflux) and filtration as white solid (892 mg, 2.91 mmol, 87%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.73 – 7.65 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.56 – 7.45 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.42 – 7.35 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.31 – 7.16 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  141.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[113]</sup>

**4,4''-Dihexyl-4'-(4-hexylphenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (125f) and 4,4''-dihexyl-5'-(4-hexylphenyl)-1,1':3',1''-terphenyl (125f')**



The title compounds were prepared using CoBr<sub>2</sub> (109 mg, 0.50 mmol, 5 mol%), zinc powder (65 mg, 1.00 mmol, 10 mol%), zinc iodide (319 mg, 1.00 mmol, 10 mol%) and 1-ethynyl-4-hexylbenzene (**3n**, 1.87 g, 10.0 mmol, 1.0 eq). The products **125f/f'** were obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as yellow oil (1.63 mg, 2.92 mmol, 87%, **125f:125f'** > 20:1).

Analytical data of the major isomer **125f**:

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.59 (ddd, *J* = 13.7, 6.5, 1.9 Hz, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.51 – 7.34 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.25 (d, *J* = 8.0 Hz, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.14 – 6.98 (m, 7H, CH<sub>Ar</sub>), 2.75 – 2.44 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.58 (s, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.44 – 1.18 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (ddt, *J* = 7.0, 4.7, 2.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>) ppm.

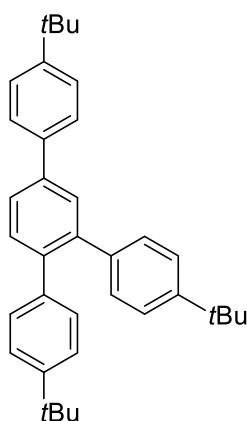
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 142.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 141.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 141.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 141.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 140.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 139.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 139.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 138.7 (C<sub>Ar</sub>, q), 138.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 132.2 (CH<sub>Ar</sub>), 131.1 (CH<sub>Ar</sub>), 129.9 (CH<sub>Ar</sub>), 129.8 (CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.1 (CH<sub>Ar</sub>), 35.7 (ArCH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 22.8 (2C, CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3296 (w), 3023 (w), 2924 (s), 2855 (m), 1512 (w), 1473 (w), 1378 (w), 1116 (w), 1011 (w), 814 (s), 596 (w), 544 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 558 (100, [M]<sup>+</sup>), 487 (22), 417 (17), 331 (9), 239 (4), 189 (3), 85 (4).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>42</sub>H<sub>54</sub> ([M]<sup>+</sup>): 558.4226; found: 558.4240.



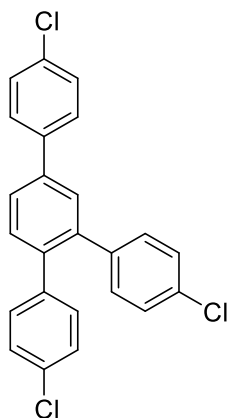
**4,4''-Di-*tert*-butyl-4'-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (125g)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2$  (94 mg, 0.43 mmol, 5 mol%), zinc powder (56 mg, 0.86 mmol, 10 mol%), zinc iodide (217 mg, 0.86 mmol, 10 mol%) and 1-(*tert*-butyl)-4-ethynylbenzene (**3o**, 1.36 g, 8.60 mmol, 1.0 eq). The product **125g** was obtained after recrystallization in EtOH/H<sub>2</sub>O (21 mL, 4:1 v/v, reflux) and filtration as white solid (1.12 mg, 2.35 mmol, 82%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.70 – 7.54 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.52 – 7.40 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.27 – 7.16 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.08 (dd,  $J = 8.5, 6.7$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 1.35 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.28 (br s, 18H, 2x  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  150.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 149.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 149.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 34.7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.6 (2C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.5 (2C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[113]</sup>

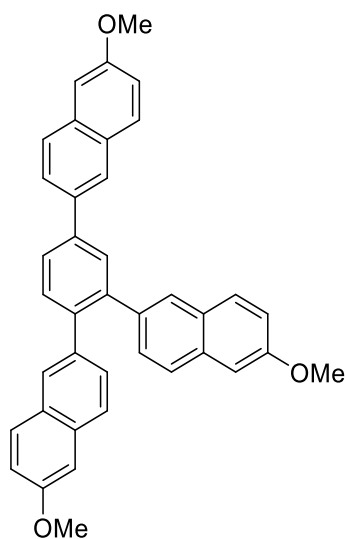
**4,4''-Dichloro-4'-(4-chlorophenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (125h)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2$  (22 mg, 0.10 mmol, 5 mol%), zinc powder (13 mg, 0.20 mmol, 10 mol%), zinc iodide (64 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) and 1-chloro-4-ethynylbenzene (**3p**, 273 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq). The product **125h** was obtained after recrystallization in EtOH/H<sub>2</sub>O (13 mL, 12:1 v/v, reflux) and filtration as white solid (150 mg, 0.37 mmol, 56%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.22 – 7.11 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.08 – 6.95 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.86 – 6.75 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.72 – 6.60 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  140.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[65b]</sup>

**6,6',6''-(benzene-1,2,4-triyl)tris(2-methoxynaphthalene) (125i)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2$  (14 mg, 62.5  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%), zinc powder (8 mg, 125  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%), zinc iodide (40 mg, 125  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) and 2-ethynyl-6-methoxynaphthalene (**3q**, 228 mg, 1.25 mmol, 1.0 eq). The product **125i** was obtained after recrystallization in EtOH/H<sub>2</sub>O (9 mL, 10:1 v/v, reflux) and filtration as white solid (169 mg, 0.31 mmol, 74%).

**m.p.** 269-270 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.12 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.93 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.90 – 7.83 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.83 – 7.77 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.74 – 7.63 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.48 (dd,  $J = 8.5, 4.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 – 7.17 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.13 (dt,  $J = 8.9, 2.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.06 (t,  $J = 2.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.96 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.90 (s, 6H, 2x  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

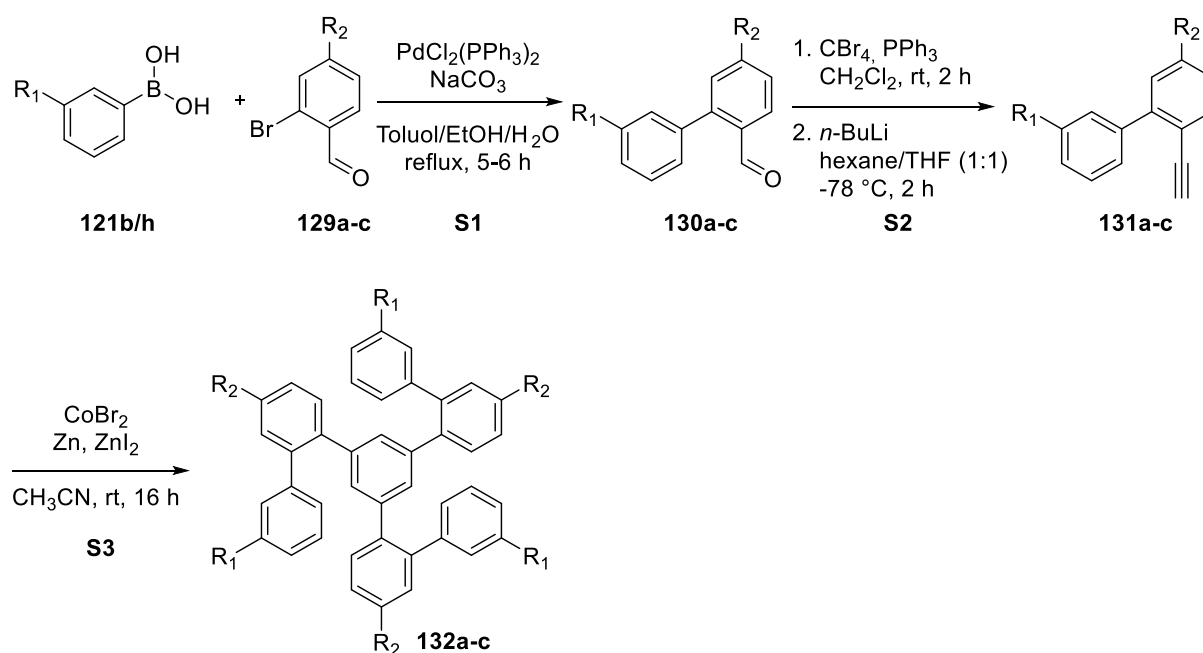
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  158.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 157.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 157.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 137.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 136.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 135.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.44 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.38 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 129.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.7 (2C,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 129.10 (3C,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.06 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.32 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.28 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 119.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 118.89 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 118.86 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 105.84 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 105.78 (2C,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.4 (2C,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3055$  (w), 2953 (w), 2836 (w), 1630 (w), 1601 (m), 1493 (m), 1460 (w), 1387 (m), 1263 (s), 1238 (m), 1200 (s), 1159 (m), 1125 (w), 1027 (s), 906 (w), 847 (s), 809 (s), 675 (w), 542 (w), 471 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 546 (100,  $[M]^+$ ), 503 (7), 460 (9), 415 (5), 273 (11), 207 (9), 147 (6), 73 (4).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_{39}H_{30}O_3$  ( $[M]^+$ ): 546.2195; found: 546.2172.

#### 6.3.2.4. Synthesis of the 1,3,5-Tris(biphenyl)benzene Derivatives



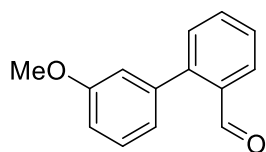
**S1:**  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (5 mol%) and sodium carbonate (2.0 eq) were dissolved in degassed mixture of toluene/ $H_2O$ /EtOH (6:3:1 v/v). The 2-bromobenzaldehyde **129a-b** (1.0 eq) and the boronic acid **121b/h** (1.2 eq) were added and the reaction was refluxed for until complete conversion was determined by GC–MS and TLC analysis (5-6 h). The reaction was cooled to rt, Et<sub>2</sub>O (10 mL) was added, the organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 15 mL). The combined organic phases were dried over  $MgSO_4$ , it was filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O).

**S2:**  $PPh_3$  (3.6 eq) was dissolved in  $CH_2Cl_2$  (3 mL/mmol),  $CBr_4$  (1.8 eq) was added slowly at  $0^\circ C$  and the solution was stirred for 15 min. Then, the [1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyde **130a-c** (1.0 eq) was added and the mixture was stirred for 2 h at rt. The mixture was concentrated, *n*-pentane (2 mL/mmol) was added, the mixture was filtered over a plug of silica (eluent: *n*-pentane/ $CH_2Cl_2$  5:1) and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting dibromo-olefin was dissolved in THF (1 mL/mmol), the mixture was cooled to  $-35^\circ C$  and

*n*-BuLi (2.5 M in hexane, 2.2 eq) was added. The mixture was allowed to warm up to rt and was stirred until completion was determined by GC–MS and TLC analysis (2 h). It was quenched with saturated NH<sub>4</sub>Cl solution, the organic phase was separated and washed with brine (3x 15 mL) and the aqueous phase was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 15 mL). The combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O).

**S3:** Under argon atmosphere cobalt(II) bromide (10 mol%), zinc powder (10 mol%) and dried zinc iodide (10 mol%) were dissolved in CH<sub>3</sub>CN (3 mL/mmol). The alkyne-functionalized biphenyl derivative **131a-c** (1.0 eq) was added and the reaction was stirred at ambient temperature until complete conversion was determined by TLC analysis (16 h). After complete reaction H<sub>2</sub>O (20 mL) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) were added, the organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x 20 mL). The combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub>, it was filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting mixture was purified by filtration over a plug of silica (eluent: *n*-pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1) and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was suspended in EtOH (5 mL/mmol) and heated to reflux. More EtOH was added until the remaining solid had dissolved completely and the mixture was cooled down over 16 h. The solid was filtered, washed with EtOH (15 mL) and the product was dried under reduced pressure to give the product **132a-c**.

### 3'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyde (**130a**)



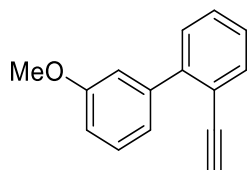
The title compound was prepared using Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (351 mg, 0.50 mmol, 5 mol%), sodium carbonate (2.12 g, 20.0 mmol, 2.0 eq), 2-bromobenzaldehyde (**129a**, 1.17 mL, 10.0 mmol, 1.0 eq) and (3-methoxyphenyl)boronic acid (**121a**, 1.82 g, 12.0 mmol, 1.2 eq) in toluene/H<sub>2</sub>O/EtOH (6:3:1 v/v, 30 mL). The product **130a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 10:1) as colorless oil (2.06 g, 9.70 mmol, 97%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.00 (s, 1H, CHO), 8.02 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.63 (td, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.55 – 7.42 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.38 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.03 – 6.89 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  192.5 (CHO), 159.7 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 146.0 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 139.3 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 134.0 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 133.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 115.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[154]</sup>

### 2-Ethynyl-3'-methoxy-1,1'-biphenyl (**131a**)

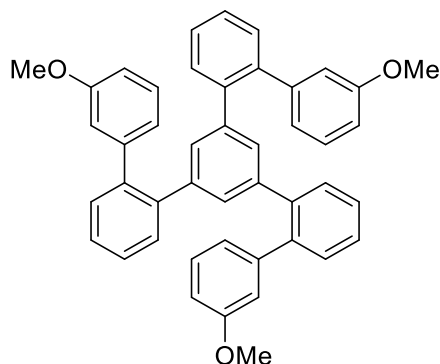


The title compound was prepared using 3'-Methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyde (**130a**, 1.99 g, 9.39 mmol, 1.0 eq),  $\text{PPh}_3$  (7.36 g, 28.2 mmol, 3.6 eq),  $\text{CBr}_4$  (4.67 g, 14.1 mmol, 1.8 eq) and  $n\text{-BuLi}$  (2.5 M in hexane, 8.3 mL, 20.7 mmol, 2.2 eq). The product **131a** was obtained after flash chromatography (eluent:  $n$ -pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:1 $\rightarrow$ 7:1) as colorless oil (1.47 g, 7.07 mmol, 75%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.67 (dt,  $J = 7.6, 1.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.49 – 7.27 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 – 7.18 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.97 (ddd,  $J = 8.2, 2.5, 1.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.11 (s, 1H,  $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.4 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 144.4 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 141.8 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 134.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.6 ( $C_{\text{Ar}}$ , q), 115.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 83.3 ( $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ ), 80.4 ( $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[155]</sup>

**5''-([3'-Methoxy-1,1'-biphenyl]-2-yl)-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (132a)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2$  (53 mg, 0.24 mmol, 5 mol%), zinc powder (31 mg, 0.48 mmol, 10 mol%), zinc iodide (153 mg, 0.48 mmol, 10 mol%) and 2-Ethynyl-3'-methoxy-1,1'-biphenyl (**131a**, 1.00 g, 4.80 mmol, 1.0 eq). The product **132a** was obtained after recrystallization in EtOH (31 mL, reflux) and filtration as dark red solid (756 mg, 1.21 mmol, 75%).

**m.p.** 208-210 °C.

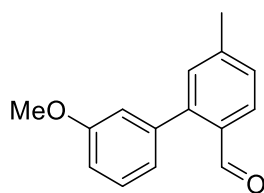
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.33 – 7.22 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.18 (td,  $J = 7.1, 1.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.11 (t,  $J = 7.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.75 (s, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.72 (s, 6H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.66 (s, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.49 (d,  $J = 7.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.62 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 143.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.50 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.45 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 115.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 112.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3052$  (w), 2937 (w), 2831 (w), 1582 (w), 1470 (w), 1416 (w), 1294 (w), 1263 (w), 1294 (w), 1263 (w), 1209 (m), 1167 (w), 1046 (w), 1017 (w), 881 (w), 858 (w), 755 (s), 697 (m), 617 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 624$  (100,  $[\text{M}]^+$ ), 592 (1), 486 (31), 427 (6), 363 (3), 312 (1), 243 (2), 195 (9), 130 (2), 68 (4).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{O}_3$  ( $[\text{M}]^+$ ): 624.2664; found: 624.2668.

**3'-Methoxy-5-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyde (130b)**

The title compound was prepared using  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (176 mg, 0.25 mmol, 5 mol%), sodium carbonate (1.06 g, 10.0 mmol, 2.0 eq), 2-bromo-4-methylbenzaldehyde (**129b**, 1.00 g, 5.02 mmol, 1.0 eq) and (3-methoxyphenyl)boronic acid (**121a**, 916 g, 6.03 mmol, 1.2 eq) in toluene/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{EtOH}$  (6:3:1 v/v, 30 mL). The product **130b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  15:1→10:1→5:1) as colorless oil (1.07 g, 4.72 mmol, 94%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.95 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 1H, CHO), 7.94 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.37 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.30 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.01 – 6.89 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

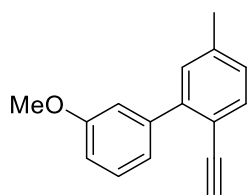
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  192.2 (CHO), 159.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 146.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 144.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 139.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 115.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 21.9 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3002 (w), 2944 (w), 2841 (w), 2753 (w), 1685 (s), 1598 (s), 1481 (w), 1457 (w), 1428 (w), 1397 (w), 1282 (w), 1265 (w), 1220 (s), 1165 (m), 1119 (w), 1033 (s), 874 (w), 824 (s), 785 (s), 700 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 226 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 211 (17), 198 (79), 183 (9), 167 (29), 155 (30), 128 (11), 89 (5), 63 (7).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 226.0994; found: 226.0990.



**2-Ethynyl-3'-methoxy-5-methyl-1,1'-biphenyl (131b)**

The title compound was prepared using 3'-methoxy-5-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyde (**130b**, 2.01 g, 8.88 mmol, 1.0 eq),  $\text{PPh}_3$  (6.99 g, 26.6 mmol, 3.6 eq),  $\text{CBr}_4$  (4.42 g, 13.3 mmol, 1.8 eq) and  $n\text{-BuLi}$  (2.5 M in hexane, 7.8 mL, 19.5 mmol, 2.2 eq). The product **131b** was obtained after flash chromatography (eluent:  $n$ -pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  7:1 $\rightarrow$ 5:1) as white solid (1.28 g, 5.76 mmol, 65%).

**m.p.** 55-58 °C.

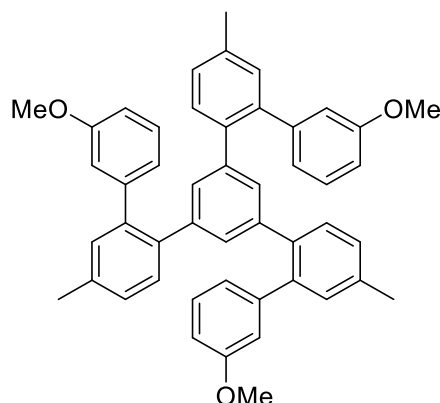
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.53 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.35 (t,  $J = 8.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.24 – 7.08 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.93 (ddd,  $J = 8.3, 2.6, 1.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.03 (s, 1H,  $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ ), 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}, \text{q}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}, \text{q}$ ), 141.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}, \text{q}$ ), 139.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}, \text{q}$ ), 134.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 117.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}, \text{q}$ ), 114.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 83.4 ( $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ ), 79.7 ( $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3272$  (w), 3034 (w), 2999 (w), 2966 (w), 2933 (w), 2836 (w), 1603 (m), 1574 (m), 1462 (m), 1431 (m), 1218 (s), 1166 (w), 1031 (s), 870 (w), 828 (s), 783 (s), 696 (w), 656 (s), 622 (s), 543 (w), 508 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 222$  (100,  $[\text{M}]^+$ ), 207 (40), 179 (78), 152 (12), 111 (3), 89 (3), 63 (2).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 222.1045; found: 222.1033.

**5''-([3'-Methoxy-4-methyl-1,1'-biphenyl]-2-yl)-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (132b)**


The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2$  (53 mg, 0.24 mmol, 5 mol%), zinc powder (31 mg, 0.48 mmol, 10 mol%), zinc iodide (153 mg, 0.48 mmol, 10 mol%) and 2-Ethynyl-3'-methoxy-5-methyl-1,1'-biphenyl (**131b**, 1.00 g, 4.50 mmol, 1.0 eq). The product **132b** was obtained after recrystallization in EtOH (45 mL, reflux) and filtration as dark red solid (533 mg, 0.80 mmol, 53%).

**m.p.** 232-234 °C.

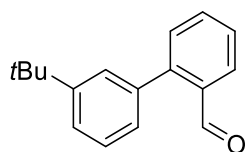
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.17 (s, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.14 – 7.07 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.99 (dd,  $J = 7.9, 1.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.82 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.78 – 6.68 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.68 – 6.63 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.53 – 6.44 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.61 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.30 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 143.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 137.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 136.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 115.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 112.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 55.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2999$  (w), 2918 (w), 2832 (w), 1598 (m), 1579 (m), 1475 (w), 1458 (w), 1426 (w), 1312 (w), 1282 (w), 1260 (w), 1221 (w), 1167 (m), 1038 (s), 877 (w), 816 (s), 783 (s), 697 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 666$  (34,  $[\text{M}]^+$ ), 486 (100), 471 (7), 222 (58), 207 (22), 178 (21), 152 (8), 131 (12), 105 (11), 91 (13), 68 (20).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{O}_3$  ( $[\text{M}]^+$ ): 666.3134; found: 666.3121.

**3'-(*tert*-Butyl)-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyde (130c)**

The title compound was prepared using  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (184 mg, 0.26 mmol, 5 mol%), sodium carbonate (2.08 g, 19.7 mmol, 2.0 eq), 2-bromobenzaldehyde (**129a**, 970 mg, 5.24 mmol, 1.0 eq) and (3-(*tert*-butyl)phenyl)boronic acid (**121h**, 1.12 g, 6.29 mmol, 1.2 eq) in toluene/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{EtOH}$  (6:3:1 v/v, 30 mL). The product **130c** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:1→25:1) as colorless oil (1.14 g, 4.78 mmol, 91%).

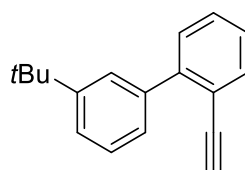
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.99 (d,  $J = 0.8$  Hz, 1H, CHO), 8.10 – 7.99 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.65 (td,  $J = 7.5, 1.5$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.55 – 7.45 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.45 – 7.34 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.21 (dt,  $J = 7.4, 1.5$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 1.37 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  192.7 (CHO), 151.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 146.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 137.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 34.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3062$  (w), 2960 (w), 2905 (w), 2867 (w), 2751 (w), 1690 (s), 1596 (w), 1472 (w), 1393 (w), 1364 (w), 1265 (w), 1245 (w), 1194 (w), 826 (w), 801 (w), 762 (s), 708 (m), 674 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 238$  (66,  $[\text{M}]^+$ ), 223 (100), 205 (58), 195 (20), 181 (57), 165 (37), 152 (28), 139 (4), 104 (9), 77 (7), 57 (10).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 238.1358; found: 238.1358.

**3'-(*tert*-Butyl)-2-ethynyl-1,1'-biphenyl (131c)**

The title compound was prepared using 3'-(*tert*-butyl)-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyde (**130c**, 1.00 g, 4.20 mmol, 1.0 eq),  $\text{PPh}_3$  (3.96 g, 15.1 mmol, 3.6 eq),  $\text{CBr}_4$  (2.51 g, 7.56 mmol,

1.8 eq) and *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 3.5 mL, 8.82 mmol, 2.2 eq). The product **131c** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 50:1) as red oil (906 mg, 3.87 mmol, 92%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 (q, *J* = 1.4 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.63 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.50 – 7.34 (m, 5H, CH<sub>Ar</sub>), 7.31 (dq, *J* = 8.7, 4.1 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 3.04 (s, 1H, ArC≡CH), 1.37 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

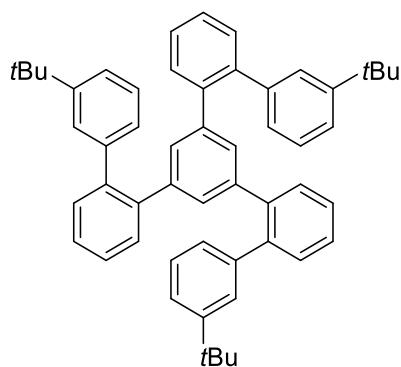
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 150.7 (C<sub>Ar</sub>, q), 145.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 139.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 134.1 (CH<sub>Ar</sub>), 129.8 (CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (CH<sub>Ar</sub>), 127.9 (CH<sub>Ar</sub>), 127.1 (CH<sub>Ar</sub>), 127.0 (CH<sub>Ar</sub>), 126.3 (CH<sub>Ar</sub>), 124.5 (CH<sub>Ar</sub>), 120.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 83.6 (ArC≡CH), 80.1 (ArC≡CH), 35.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3287 (w), 3061 (w), 2959 (w), 2868 (w), 1598 (w), 1471 (w), 1409 (w), 1363 (w), 1241 (w), 1205 (w), 1098 (w), 965 (w), 798 (w), 757 (s), 705 (m), 635 (m), 611 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 234 (8, [M]<sup>+</sup>), 219 (30), 202 (15), 189 (7), 179 (41), 165 (5), 150 (3), 109 (2), 101 (5), 95 (5), 82 (7), 57 (33).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> ([M]<sup>+</sup>): 234.1409; found: 234.1420.

**5''-([3'-(*tert*-Butyl)-1,1'-biphenyl]-2-yl)-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**132c**)**



The title compound was prepared using CoBr<sub>2</sub> (39 mg, 0.18 mmol, 5 mol%), zinc powder (23 mg, 0.35 mmol, 10 mol%), zinc iodide (112 mg, 0.35 mmol, 10 mol%) and 3'-(*tert*-Butyl)-2-ethynyl-1,1'-biphenyl (**131c**, 824 mg, 3.52 mmol, 1.0 eq). The product **132c** was obtained after recrystallization in EtOH (14 mL, reflux) and filtration as yellow solid (584 mg, 0.83 mmol, 71%).

**m.p.** 178-180 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.40 (s, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.33 (td,  $J = 6.7, 5.8, 1.5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.29 – 7.27 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 (dd,  $J = 2.2, 1.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.23 (d,  $J = 2.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.19 (dq,  $J = 4.4, 1.4$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.17 – 7.10 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.79 – 6.58 (m, 7H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 1.19 (s, 27H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

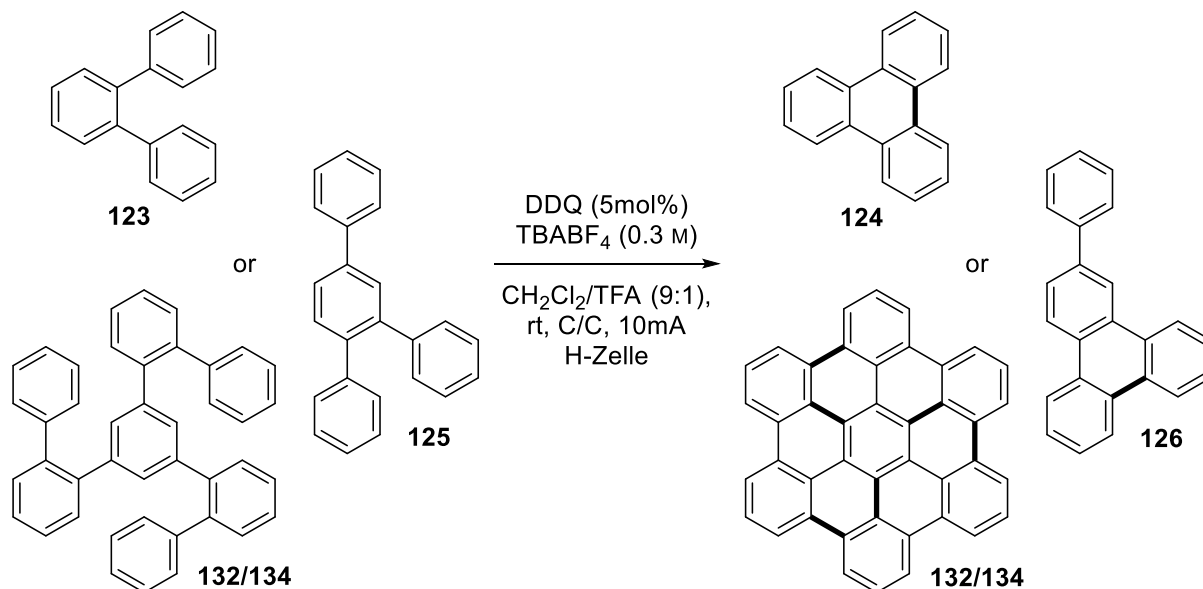
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 141.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 34.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3057$  (w), 2958 (w), 2867 (w), 1595 (w), 1473 (w), 1407 (w), 1362 (w), 1259 (w), 1091 (w), 1021 (w), 895 (w), 866 (w), 797 (m), 753 (s), 706 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 703$  (100,  $[\text{M}]^+$ ), 645 (57), 568 (19), 493 (21), 473 (11), 305 (5), 209 (15), 133 (19).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{54}\text{H}_{54}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 703.4226; found: 703.4220.

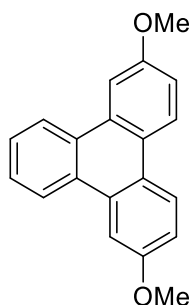
### 6.3.2.5. Electrochemical DDQ-mediated Oxidative Coupling of Polyaromatics



In an H-type cell the anodic chamber was charged with Substrate (1.0 eq) and DDQ (5 mol%). In addition both chambers were charged each with TBABF<sub>4</sub> (0.3 M, 1.00 g/chamber) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFA (10 mL/chamber, 9:1 v/v). The cell was equipped with carbon fiber electrodes and electrolyzed at rt under constant current using 10 mA. The

reaction progress was monitored by TLC and GC–MS analysis. After complete conversion it was diluted by addition of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15–30 mL) and the organic phase was neutralized with aqueous ammonia solution (20 mL, 5 M) (the electrodes have to be cleaned thoroughly!!!) and the organic phase was separated. The aqueous phase was extracted (3x 10 mL) and the combined organic phases were dried over  $\text{MgSO}_4$ . It was filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (*n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ ) or by recrystallization. Recrystallization was performed as followed: The crude product was suspended in EtOH (10 mL) and heated up to 78 °C. More EtOH was added until the remaining solid had dissolved completely. Then, it was cooled down over night. The precipitate was filtered, washed with EtOH (5–10 mL) and it was dried under reduced pressure.

### 2,7-Dimethoxytriphenylene (124a)

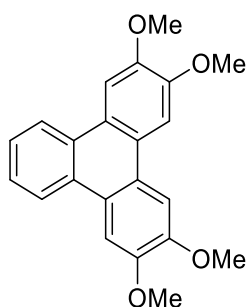


The title compound was prepared using 3,3''-dimethoxy-1,1':2,1''-terphenyl (**123a**, 145 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.05 F have passed. The product **124a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:1→1:1) as white solid (97 mg, 0.43 mmol, 85%, 82% c.e.).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.61 – 8.51 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.42 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.01 (d,  $J = 2.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.73 – 7.57 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.24 (dd,  $J = 9.0, 2.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.01 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 123.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 116.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 106.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 55.6 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[111]</sup>

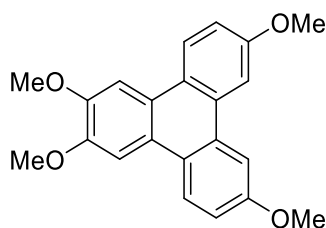
**2,3,6,7-Tetramethoxytriphenylene (124b)**

The title compound was prepared using 3,3'',4,4''-tetramethoxy-1,1':2,1''-terphenyl (**123b**, 175 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.01 F have passed. The product **124b** was obtained after flash chromatography (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 3:1 $\rightarrow$ 1:1) as white solid (160 mg, 0.46 mmol, 92%, 91% c.e.).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.44 (dt,  $J$  = 7.4, 3.6 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.91 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.67 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (ddd,  $J$  = 6.3, 3.3, 1.0 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 4.10 (br s, 12H, 4x OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  149.5 (C<sub>Ar</sub>, q), 149.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 126.1 (CH<sub>Ar</sub>), 124.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 123.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 122.9 (CH<sub>Ar</sub>), 104.8 (CH<sub>Ar</sub>), 104.4 (CH<sub>Ar</sub>), 56.2 (OCH<sub>3</sub>), 56.1 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[52d]</sup>

**2,3,7,10-Tetramethoxytriphenylene (124c)**

The title compound was prepared using 4,4',4'',5'-tetramethoxy-1,1':2,1''-terphenyl (**123c**, 175 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.11 F have passed. The product **124c** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 1:1) as white solid (168 mg, 0.48 mmol, 96%, 91% c.e.).

**m.p.** 157-159 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.35 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.92 (d,  $J = 2.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.82 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 (dd,  $J = 9.0, 2.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.09 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.02 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

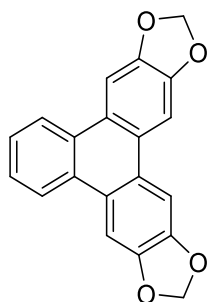
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 149.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 124.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 123.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 115.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 106.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 104.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.6 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3097$  (w), 2995 (w), 2927 (w), 2833 (w), 2065 (w), 1612 (m), 1505 (s), 1452 (m), 1417 (s), 1346 (w), 1306 (w), 1259 (s), 1205 (s), 1162 (s), 1045 (s), 1021 (s), 924 (w), 831 (m), 796 (s), 574 (w), 537 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 348$  (100,  $[\text{M}]^+$ ), 333 (20), 318 (2), 305 (22), 290 (12), 274 (5), 262 (8), 247 (8), 219 (7), 174 (12), 131 (5), 100 (2), 57 (1).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$  ( $[\text{M}]^+$ ): 348.1362; found: 348.1372.

#### Triphenyleno[2,3-*d*:6,7-*d'*]bis([1,3]dioxole) (**124e**)



The title compound was prepared using 1,2-bis(benzo[*d*][1,3]dioxol-5-yl)benzene (**123e**, 159 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.01 F have passed. The product **124e** was obtained after filtration over a short plug of silica (eluent:  $\text{Et}_2\text{O}$ ) as pale yellow solid (115 mg, 0.36 mmol, 73%, 70% c.e.).

**m.p.** 162-164  $^{\circ}\text{C}$ .

**CHN-analysis** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , MW: 316.31 g/mol); found (calculated): C: 75.89% (77.94%), H: 3.75% (4.82%).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2960$  (w), 2919 (w), 1725 (w), 1501 (w), 1453 (m), 1377 (w), 1255 (s), 1206 (w), 1092 (m), 1028 (s), 935 (w), 901 (w), 852 (w), 797 (s), 749 (m), 700 (w), 618 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

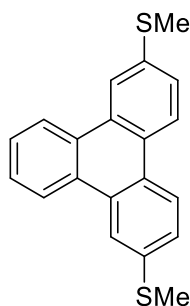


**MS** (EI+)  $m/z$  = 316 (100,  $[M]^+$ ), 293 (11), 258 (6), 228 (7), 200 (22), 149 (41), 127 (7), 100 (11), 71 (15), 69 (10), 57 (19).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_{20}H_{12}O_4$  ( $[M]^+$ ): 316.0736; found: 316.0747.

The compound is too poorly soluble in organic solvents for NMR analysis.

### 2,7-Bis(methylthio)triphenylene (124f)



The title compound was prepared using 3,3''-bis(methylthio)-1,1':2',1''-terphenyl (**123f**, 161 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.02 F have passed. The product **124f** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 50:1→20:1→10:1) as white solid (97 mg, 0.30 mmol, 61%, 60% c.e.).

**m.p.** 164-165 °C.

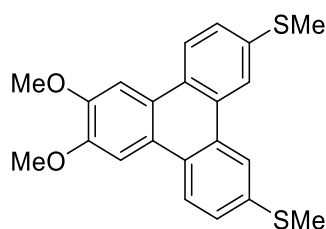
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.58 (dd,  $J$  = 6.2, 3.4 Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 8.45 (dd,  $J$  = 5.4, 3.4 Hz, 4H,  $CH_{Ar}$ ), 7.65 (dd,  $J$  = 6.3, 3.3 Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.53 (dd,  $J$  = 8.5, 1.9 Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 2.67 (s, 6H,  $SCH_3$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  137.5 ( $C_{Ar}$ , q), 130.1 ( $C_{Ar}$ , q), 129.6 ( $C_{Ar}$ , q), 127.6 ( $CH_{Ar}$ ), 127.3 ( $C_{Ar}$ , q), 126.4 ( $CH_{Ar}$ ), 123.7 ( $CH_{Ar}$ ), 123.4 ( $CH_{Ar}$ ), 121.1 ( $CH_{Ar}$ ), 16.4 ( $SCH_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3054 (w), 2960 (w), 2920 (w), 2854 (w), 1726 (w), 1591 (w), 1432 (w), 1399 (w), 1258 (m), 1091 (m), 1018 (s), 956 (w), 868 (w), 796 (s), 757 (s), 696 (m), 586 (w)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 320 (100,  $[M]^+$ ), 305 (56), 274 (19), 258 (54), 246 (17), 231 (20), 226 (23), 149 (15), 97 (5), 71 (10), 57 (16).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_{20}H_{16}S_2$  ( $[M]^+$ ): 320.0693; found: 320.0712.

**(6,7-Dimethoxytriphenylene-2,11-diyl)bis(methylsulfane) (124g)**

The title compound was prepared using (4',5'-dimethoxy-[1,1':2,1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(methylsulfane) (**123g**, 191 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.39 F have passed. The product **124g** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 5:1→3:1) as yellow solid (128 mg, 0.34 mmol, 67%, 56% c.e.).

**m.p.** 172-175 °C.

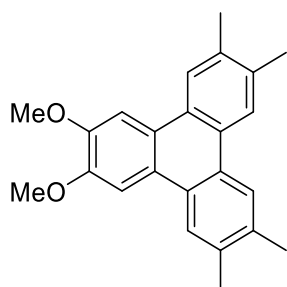
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.31 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 8.25 (dd,  $J$  = 8.7, 4.1 Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.77 (s, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.50 – 7.32 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 4.03 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  149.6 ( $C_{Ar}$ , q), 136.4 ( $C_{Ar}$ , q), 129.1 ( $C_{Ar}$ , q), 127.6 ( $C_{Ar}$ , q), 126.6 ( $CH_{Ar}$ ), 123.8 ( $C_{Ar}$ , q), 123.5 ( $CH_{Ar}$ ), 121.4 ( $CH_{Ar}$ ), 104.5 ( $CH_{Ar}$ ), 56.2 (OCH<sub>3</sub>), 16.6 (SCH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2560 (w), 2917 (w), 2855 (w), 1601 (w), 1533 (w), 1496 (w), 1440 (w), 1402 (w), 1261 (s), 1199 (w), 1159 (w), 1091 (m), 1017 (s), 866 (w), 837 (w), 791 (s), 587 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+)  $m/z$  = 380 (100, [M]<sup>+</sup>), 365 (16), 322 (6), 290 (23), 275 (6), 232 (4), 190 (10), 147 (6), 116 (3).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ([M]<sup>+</sup>): 380.0905; found: 380.0901.

**2,3-Dimethoxy-6,7,10,11-tetramethyltriphenylene (124i)**

The title compound was prepared using (4',5'-dimethoxy-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-diyl)bis(methylsulfane) (**123i**, 173 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.10 F have passed. The product **124i** was obtained after filtration over a short pad of silica (eluent: Et<sub>2</sub>O) as yellow solid (158 mg, 0.46 mmol, 92%, 88% c.e.).

**m.p.** 216-217 °C.

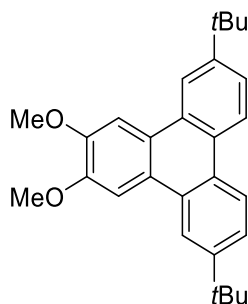
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.34 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 8.17 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.93 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 4.12 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  149.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 135.5 (C<sub>Ar</sub>, q), 135.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 127.5 (C<sub>Ar</sub>, q), 127.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 123.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 123.8 (CH<sub>Ar</sub>), 123.3 (CH<sub>Ar</sub>), 104.6 (CH<sub>Ar</sub>), 56.1 (OCH<sub>3</sub>), 20.40 (CH<sub>3</sub>), 20.35 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2915 (w), 2856 (w), 1736 (w), 1612 (w), 1506 (s), 1443 (s), 1410 (m), 1374 (w), 1257 (s), 1202 (s), 1166 (m), 1143 (m), 1036 (s), 848 (s), 806 (w), 645 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+)  $m/z$  = 344 (2, [M]<sup>+</sup>), 291 (3), 267 (2), 253 (1), 202 (100), 174 (23), 150 (39), 126 (14), 111 (10), 98 (15), 74 (4).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> ([M]<sup>+</sup>): 344.1776; found: 344.1770.

**6,11-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethoxytriphenylene (124j)**

The title compound was prepared using 3,3''-di-*tert*-butyl-4',5'-dimethoxy-1,1':2,1''-terphenyl (**123j**, 201 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.16 F have passed. The product **124j** was obtained after filtration over a short pad of silica (eluent: Et<sub>2</sub>O) as yellow solid (185 mg, 0.46 mmol, 93%, 82% c.e.).

**m.p.** 157-160 °C.

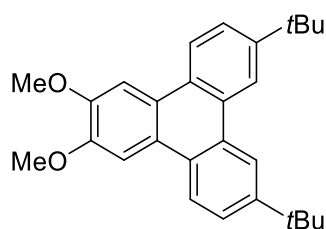
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.57 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 8.48 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 8.06 (s, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.69 (dd,  $J$  = 8.7, 1.9 Hz, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 4.17 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.51 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  149.4 ( $C_{Ar}$ , q), 128.9 ( $C_{Ar}$ , q), 127.1 ( $C_{Ar}$ , q), 124.9 ( $C_{Ar}$ , q), 124.5 ( $CH_{Ar}$ ), 123.2 ( $CH_{Ar}$ ), 118.6 ( $CH_{Ar}$ ), 105.0 ( $CH_{Ar}$ ), 56.2 (OCH<sub>3</sub>), 35.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956 (s), 2904 (w), 2866 (w), 1612 (w), 1516 (s), 1458 (s), 1411 (s), 1359 (w), 1250 (s), 1204 (s), 1164 (m), 1116 (w), 1033 (s), 868 (w), 838 (m), 813 (s), 769 (w), 720 (w), 642 (w), 614 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+)  $m/z$  = 400 (100, [M]<sup>+</sup>), 385 (67), 355 (3), 329 (3), 314 (5), 283 (3), 239 (4), 185 (5), 157 (8), 126 (2).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> ([M]<sup>+</sup>): 400.2402; found: 400.2400.

**7,10-Di-*tert*-butyl-2,3-dimethoxytriphenylene (124k)**

The title compound was prepared using 3,3''-di-*tert*-butyl-4',5'-dimethoxy-1,1':2,1''-terphenyl (**123k**, 201 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.20 F have passed. The product **124k** was obtained after filtration over a short pad of silica (eluent: Et<sub>2</sub>O) as yellow solid (169 mg, 0.42 mmol, 85%, 77% c.e.).

**m.p.** 165-167 °C.

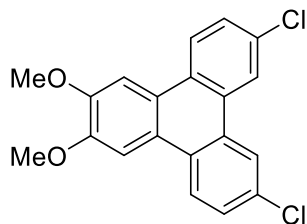
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.70 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 8.45 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.99 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.72 (dd,  $J$  = 8.6, 2.0 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 4.13 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.61 – 1.49 (m, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  149.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 148.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 127.5 (C<sub>Ar</sub>, q), 125.0 (CH<sub>Ar</sub>), 124.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 122.8 (CH<sub>Ar</sub>), 119.1 (CH<sub>Ar</sub>), 104.7 (CH<sub>Ar</sub>), 56.1 (OCH<sub>3</sub>), 35.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3100 (w), 3002 (w), 2954 (s), 2903 (w), 2866 (w), 1613 (w), 1538 (w), 1501 (s), 1458 (s), 1363 (w), 1307 (w), 1264 (s), 1228 (m), 1201 (s), 1021 (s), 912 (w), 878 (w), 843 (m), 813 (s), 813 (w), 738 (w), 658 (w), 599 (w), 550 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+)  $m/z$  = 400 (100, [M]<sup>+</sup>), 385 (74), 355 (3), 314 (5), 283 (3), 239 (3), 200 (2), 157 (12), 126 (2), 57 (17).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> ([M]<sup>+</sup>): 400.2402; found: 400.2415.

**7,10-Dichloro-2,3-dimethoxytriphenylene (124m)**

The title compound was prepared using 4,4''-dichloro-4',5'-dimethoxy-1,1':2,1''-terphenyl (**123m**, 180 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.52 F have passed. The product **124m** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 5:1→3:1→1:1) as pale brown solid (146 mg, 0.41 mmol, 82%, 65% c.e.).

**m.p.** 180-182 °C.

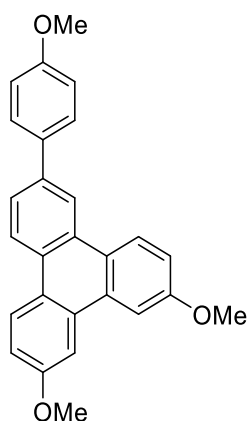
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.18 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 8.10 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.59 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.45 (dd,  $J$  = 8.8, 2.1 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 4.05 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  149.7 (C<sub>Ar</sub>, q), 132.4 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 128.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 127.7 (CH<sub>Ar</sub>), 124.2 (CH<sub>Ar</sub>), 123.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 123.0 (CH<sub>Ar</sub>), 104.2 (CH<sub>Ar</sub>), 56.1 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3578 (w), 3004 (w), 2930 (w), 2840 (w), 1725 (w), 1609 (w), 1497 (s), 1457 (w), 1414 (s), 1297 (w), 1266 (s), 1203 (s), 1166 (s), 1142 (m), 1098 (m), 1024 (s), 865 (s), 838 (m), 798 (s), 734 (w), 548 (w), 485 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+)  $m/z$  = 356 (100, [M]<sup>+</sup>), 313 (14), 278 (43), 251 (3), 200 (19), 149 (8), 99 (5).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([M]<sup>+</sup>): 356.0371; found: 356.0379.

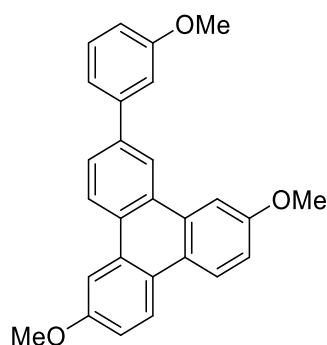
**2,11-Dimethoxy-6-(4-methoxyphenyl)triphenylene (126a)**

The title compound was prepared using 4,4''-dimethoxy-4'-(4-methoxyphenyl)-1,1':2,1''-terphenyl (**125a**, 198 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.07 F have passed. The product **126a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1) as white solid (153 mg, 0.39 mmol, 79%, 77% c.e.).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.53 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.52 – 8.39 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.36 (dt,  $J = 6.3, 3.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.98 – 7.76 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.63 (dq,  $J = 8.8, 2.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.22 – 7.07 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.03 – 6.93 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.92 (s, 6H, 2x  $\text{OCH}_3$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 158.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 158.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 131.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 129.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 128.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 127.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 115.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 115.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 115.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 114.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 114.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 114.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 55.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.54 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.49 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

The compound is in accordance with the literature.<sup>[65b]</sup>

**6,11-Dimethoxy-2-(3-methoxyphenyl)triphenylene (126b)**

The title compound was prepared using 3,3''-dimethoxy-4'-(3-methoxyphenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**125b**, 198 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.06 F have passed. The product **126b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 5:1 $\rightarrow$ 3:1) as pale brown solid (140 mg, 0.36 mmol, 72%, 70% c.e.).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.71 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.59 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.44 (dd,  $J$  = 9.1, 2.9 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 8.07 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 8.01 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.85 (dd,  $J$  = 8.5, 1.9 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.46 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.41 – 7.30 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.28 – 7.23 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.03 – 6.94 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 4.02 (s, 6H, 2x OCH<sub>3</sub>), 3.94 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

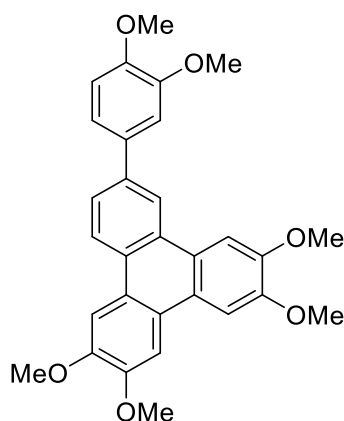
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  160.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 158.34 (C<sub>Ar</sub>, q), 158.31 (C<sub>Ar</sub>, q), 142.8 (C<sub>Ar</sub>, q), 139.7 (C<sub>Ar</sub>, q), 130.2 (2C, C<sub>Ar</sub>, q u. CH<sub>Ar</sub>), 129.9 (2C, CH<sub>Ar</sub>), 129.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 126.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 124.42 (CH<sub>Ar</sub>), 124.37 (CH<sub>Ar</sub>), 124.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 124.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 123.9 (CH<sub>Ar</sub>), 121.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 120.0 (CH<sub>Ar</sub>), 115.9 (CH<sub>Ar</sub>), 115.8 (CH<sub>Ar</sub>), 113.5 (CH<sub>Ar</sub>), 112.7 (CH<sub>Ar</sub>), 106.1 (CH<sub>Ar</sub>), 105.8 (CH<sub>Ar</sub>), 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 55.5 (OCH<sub>3</sub>), 55.4 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956 (w), 2841 (w), 1623 (s), 1561 (w), 1449 (w), 1432 (w), 1396 (w), 1295 (m), 1221 (s), 1159 (s), 1147 (m), 1007 (s), 833 (w), 618 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+)  $m/z$  = 394 (100, [M]<sup>+</sup>), 363 (9), 331 (7), 276 (5), 198 (6), 142 (3), 91 (5).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> ([M]<sup>+</sup>): 394.1569; found: 394.1564.



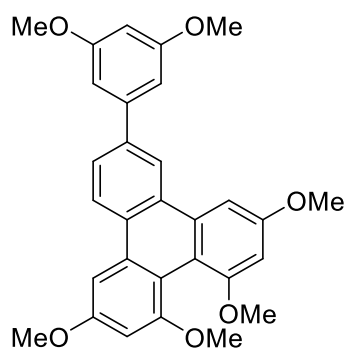
**10-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2,3,6,7-tetramethoxytriphenylene (126c)**

The title compound was prepared using 4'-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3,3'',4,4''-tetramethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (**125c**, 243 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 2.11 F have passed. The product **126c** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/EtOAc 3:2 $\rightarrow$ 1:1) as white solid (217 mg, 0.45 mmol, 90%, 86% c.e.).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.51 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.45 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.93 (d,  $J$  = 10.1 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.74 (dd,  $J$  = 8.5, 1.8 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.69 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.42 – 7.27 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.04 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.09 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 12H, 4x  $\text{OCH}_3$ ), 4.02 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.97 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.61 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 149.55 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 149.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 149.1 (2C,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 149.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 138.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 129.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 127.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 125.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 123.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 123.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 123.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 123.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 112.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 111.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 104.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 104.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 104.4 (2C,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.24 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.20 (2C,  $\text{OCH}_3$ ), 56.17 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.1 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[65b]</sup>

**6-(3,5-Dimethoxyphenyl)-1,3,10,12-tetramethoxytriphenylene (125d)**

The title compound was prepared using 4'-(3,5-dimethoxyphenyl)-3,3'',5,5''-tetramethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (**125d**, 243 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 4.71 F have passed. The product **126d** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/EtOAc 5:1) as yellow solid (121 mg, 0.25 mmol, 50%, 21% c.e.).

**m.p.** 180-182 °C.

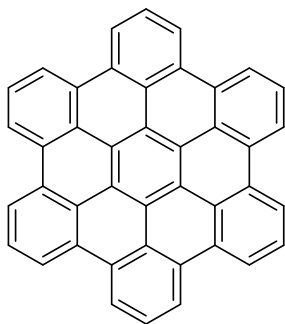
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.58 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 8.48 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.78 (dd,  $J$  = 8.4, 1.8 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.59 (dd,  $J$  = 13.7, 2.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.90 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.73 (t,  $J$  = 2.6 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.54 (t,  $J$  = 2.3 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.02 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 6H, 2x  $\text{OCH}_3$ ), 3.99 (s, 6H, 2x  $\text{OCH}_3$ ), 3.91 (s, 6H, 2x  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.4 (2C,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 159.1 (2C,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 158.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 158.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 143.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 140.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 132.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 132.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 128.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 126.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 113.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 106.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 99.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 98.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 98.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 97.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 97.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.0 (2C,  $\text{OCH}_3$ ), 55.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.5 (2C,  $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2927 (w), 2839 (w), 1595 (s), 1540 (w), 1457 (m), 1417 (w), 1388 (w), 1272 (m), 1198 (s), 1151 (s), 1047 (m), 1027 (s), 933 (w), 818 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 484 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 441 (15), 397 (22), 364 (26), 293 (7), 249 (5), 242 (12), 213 (10), 149 (31), 119 (6), 91 (4), 85 (10).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_6$  ( $[\text{M}]^+$ ): 484.1886; found: 484.1886.

**Hexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,q<sub>r</sub>]coronene (128a)**

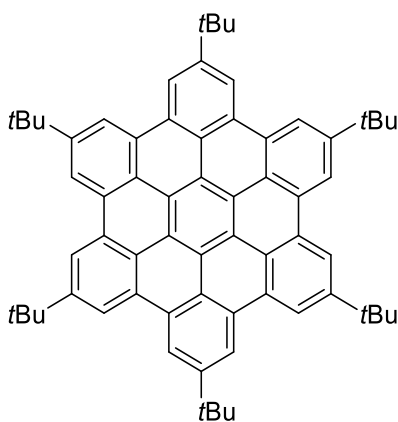
The title compound was prepared using 3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (**127a**, 273 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 20.1 F have passed. The product **128a** was obtained after recrystallization in  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$  (1:1 v/v, 100 mL, reflux) as yellow solid (254 mg, 485  $\mu$ mol, 95%, 57% c.e.).

**m.p.** >270 °C.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3578 (w), 3004 (w), 2930 (w), 2840 (w), 1725 (w), 1609 (w), 1497 (s), 1457 (w), 1414 (s), 1297 (w), 1266 (s), 1203 (s), 1166 (s), 1142 (m), 1098 (m), 1024 (s), 865 (s), 838 (m), 798 (s), 734 (w), 548 (w), 485 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS** (FD)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{42}\text{H}_{18}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 522.1409; found: 522.1413.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[156]</sup>

**2,5,8,11,14,17-Hexa-*tert*-butylhexabenzocoronene (128b)**

The title compound was prepared using 4,4''-di-*tert*-butyl-3',4',5',6'-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**127b**, 436 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) and DDQ (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 12.9 F have passed. Purification was

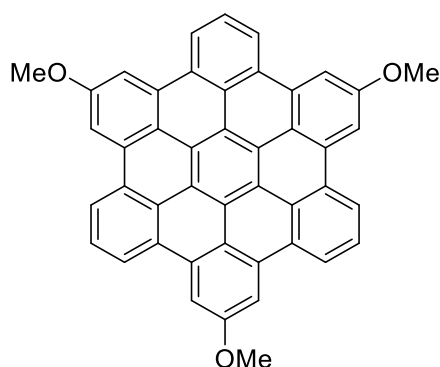
performed by dissolving the crude product in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) followed by precipitation using MeOH (100 mL). The yellow solid was filtered and washed with MeOH (10 mL). The product **128b** was obtained as orange solid (425 mg, 495  $\mu\text{mol}$ , 99%, 92% c.e.).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.33 (s, 12H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 1.85 (s, 54H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CHCl}_3$ )  $\delta$  149.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 124.2 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 120.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 119.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 35.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[52d]</sup>

### 2,8,14-Trimethoxyhexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronene (**134a**)



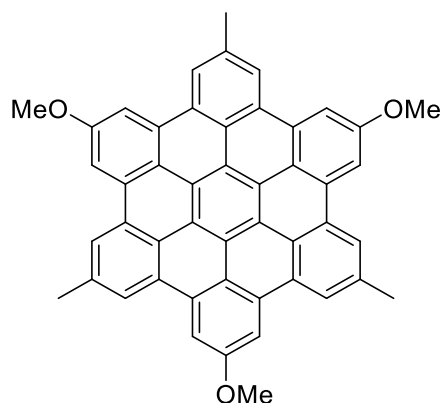
The title compound was prepared using 5''-([3'-Methoxy-1,1'-biphenyl]-2-yl)-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1'''-quinquephenyl (**132a**, 60 mg, 96.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) and DDQ (1.1 mg, 4.8  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 14.3 F have passed. The product **134a** was obtained after recrystallization in EtOH (43 mL, reflux) as orange solid (37 mg, 60.3  $\mu\text{mol}$ , 63%, 53% c.e.).

m.p. >270 °C.

**CHN-analysis:** ( $\text{C}_{45}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , MW: 612.68 g/mol); found (calculated): C: 88.19% (89.42%), H: 3.99% (4.83%).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3051 (w), 2960 (w), 2834 (w), 1606 (w), 1491 (w), 1454 (w), 1412 (w), 1362 (w), 1258 (m), 1209 (w), 1168 (w), 1086 (m), 1017 (s), 795 (s), 758 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS** (FD)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{45}\text{H}_{24}\text{O}_3$  ( $[\text{M}]^+$ ): 612.1725; found: 612.2044.

**2,8,14-Trimethoxy-5,11,17-trimethylhexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronene (134b)**

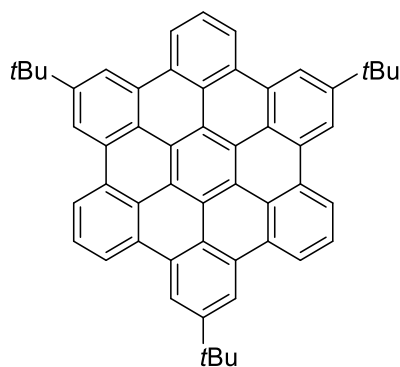
The title compound was prepared using 5''-([3'-Methoxy-4-methyl-1,1'-biphenyl]-2-yl)-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**132b**, 60 mg, 90.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) and DDQ (1.0 mg, 4.5  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 16.2 F have passed. The product **134b** was obtained after recrystallization in EtOH (57 mL, reflux) as orange solid (30 mg, 45.9  $\mu\text{mol}$ , 51%, 38% c.e.).

**m.p.** >270 °C.

**CHN-analysis:** ( $\text{C}_{45}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , MW: 612.68 g/mol); found (calculated): C: 87.85% (88.05%), H: 4.41% (4.62%).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2924 (w), 2850 (w), 1712 (w), 1603 (m), 1493 (w), 1456 (m), 1227 (s), 1175 (m), 1071 (m), 1033 (s), 858 (w), 807 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (FD)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{48}\text{H}_{31}\text{O}_3$  ( $[\text{M}]^+$ ): 654.2195; found: 654.1399.

**2,8,14-Tri-*tert*-butylhexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronene (134c)**

The title compound was prepared using 5''-([3'-(*tert*-Butyl)-1,1'-biphenyl]-2-yl)-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**132c**, 80 mg, 114  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq) and DDQ (1.3 mg,

5.7  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%). The mixture was electrolyzed until 13.9 F have passed. Purification was performed by dissolving the crude product in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) followed by precipitation using MeOH (100 mL). The yellow solid was filtered and washed with MeOH (10 mL). The product **134c** was obtained as yellow solid (54 mg, 78.7  $\mu\text{mol}$ , 69%, 60% c.e.).

**m.p.** >270  $^\circ\text{C}$ .

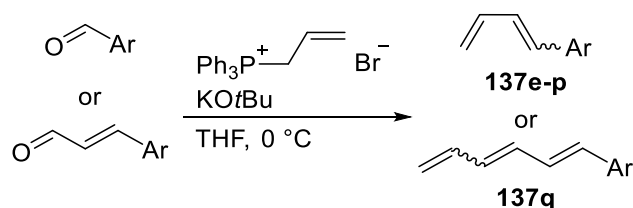
**CHN-analysis:** ( $\text{C}_{45}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , MW: 612.68 g/mol); found (calculated): C: 93.99% (93.87%), H: 6.35% (6.13%).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955 (m), 2863 (w), 1604 (w), 1467 (w), 1361 (w), 1254 (m), 1205 (w), 1094 (m), 1019 (m), 942 (w), 903 (w), 869 (w), 800 (s), 729 (m), 664 (w), 605 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

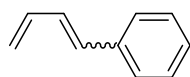
**MS** (FD)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{54}\text{H}_{43}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 690.3295; found: 690.3295.

### 6.3.3. Electrochemical Etherfication of 1,4-Dienols

#### 6.3.3.1. Synthesis of Aryl-Substituted Buta-1,3-dienes



The reactions were carried out in flame dried flasks under argon atmosphere. Allyltriphenylphosphonium bromide (1.1 eq) and potassium *tert*-butoxide (1.2 eq) were dissolved in THF (2.0 mL/mmol) and stirred at ambient temperature for 20 min. The suspension was cooled to 0  $^\circ\text{C}$ , the aldehyde (1.0 eq) was added and the mixture was stirred until complete conversion was detected by TLC and GC–MS analysis (1–2 h). Then, saturated ammonium chloride solution (20 mL) was added followed by extraction with  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x 15 mL). The organic layers were combined, dried over  $\text{MgSO}_4$  or  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was adsorbed on silica and was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$ ) to give a mixture of *E/Z*-isomers **137**. The *E/Z* ratios were determined by integration of suitable base line separated  $^1\text{H}$  NMR signals and GC-analysis.

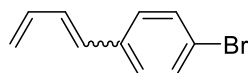
**Buta-1,3-dienylbenzene (137e)**

The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (4.22 g, 11.0 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (1.35 g, 12.0 mmol, 1.2 eq) and benzaldehyde (1.06 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless liquid (937 mg, 7.20 mmol, 72%, *E/Z* ratio 60:40).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.51 – 7.21 (m, 10H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 7.04 – 6.73 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.69 – 6.42 (m, 3H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.30 (t, *J* = 11.3 Hz, 1H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.40 (ddd, *J* = 16.8, 7.1, 6.2 Hz, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.31 – 5.15 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 137.5 (CH<sub>Ar</sub>, q), 137.33 (CH<sub>olef</sub>), 137.29 (CH<sub>Ar</sub>, q), 133.4 (CH<sub>olef</sub>), 133.0 (CH<sub>olef</sub>), 130.9 (CH<sub>Ar</sub>), 130.6 (CH<sub>Ar</sub>), 129.8 (CH<sub>olef</sub>), 129.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.8 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>olef</sub>), 127.2 (CH<sub>olef</sub>), 126.6 (CH<sub>Ar</sub>), 119.8 (CH<sub>2, olef</sub>), 117.7 (CH<sub>2, olef</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[157]</sup>

**1-Bromo-4-(buta-1,3-dienyl)benzene (137f)**

The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (4.22 g, 11.0 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (1.35 g, 12.0 mmol, 1.2 eq) and 4-bromobenzaldehyde (1.85 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless liquid (1.49 g, 7.13 mmol, 71%, *E/Z* ratio 61:39).

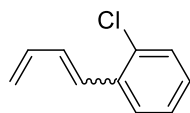
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.61 – 7.36 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 7.26 (dd, *J* = 10.8, 8.0 Hz, 2H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 6.80 (ddd, *J* = 15.0, 13.6, 7.8 Hz, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.64 – 6.14 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.50 – 5.31 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.31 – 5.13 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 137.0 (CH<sub>olef</sub>), 136.4 (CH<sub>Ar</sub>, q), 136.2 (CH<sub>Ar</sub>, q), 132.9 (CH<sub>olef</sub>), 131.9 (CH<sub>Ar</sub>), 131.7 (CH<sub>olef</sub>), 131.6 (CH<sub>Ar</sub>), 131.5 (CH<sub>Ar</sub>), 130.7 (CH<sub>Ar</sub>), 130.5 (CH<sub>olef</sub>), 129.2

(CH<sub>olef</sub>), 128.0 (CH<sub>olef</sub>), 121.5 (CH<sub>Ar, q</sub>), 121.1 (CH<sub>Ar, q</sub>), 120.5 (CH<sub>2, olef</sub>), 118.5 (CH<sub>2, olef</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[158]</sup>

### 1-(Buta-1,3-dienyl)-2-chlorobenzene (137g)



The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (4.22 g, 11.0 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (1.35 g, 12.0 mmol, 1.2 eq) and 2-chlorobenzaldehyde (1.41 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless liquid (1.17 g, 7.11 mmol, 71%, *E/Z* ratio 52:48).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.69 – 7.30 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 7.30 – 7.13 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 7.10 – 6.26 (m, 6H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.38 (dddd, *J* = 16.9, 16.0, 5.5, 4.6 Hz, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.32 – 5.14 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>) ppm.

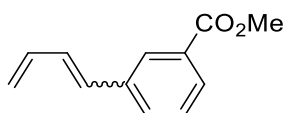
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 137.2 (CH<sub>olef</sub>), 135.6 (CH<sub>olef</sub>), 133.8 (CH<sub>Ar, q</sub>), 133.4 (CH<sub>Ar, q</sub>), 133.0 (CH<sub>olef</sub>), 132.2 (CH<sub>olef</sub>), 132.1 (CH<sub>olef</sub>), 131.2 (CH<sub>olef</sub>), 130.0 (CH<sub>Ar</sub>), 129.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.8 (CH<sub>Ar, q</sub>), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 127.7 (CH<sub>Ar</sub>), 127.2 (CH<sub>Ar, q</sub>), 126.9 (CH<sub>Ar</sub>), 126.5 (CH<sub>Ar</sub>), 126.4 (CH<sub>Ar</sub>), 120.5 (CH<sub>2, olef</sub>), 118.9 (CH<sub>2, olef</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3060 (w), 2918 (w), 1815 (w), 1684 (w), 1592 (w), 1468 (w), 1434 (w), 1124 (w), 1042 (m), 1003 (m), 967 (w), 908 (m), 749 (s), 699 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 164 ([M]<sup>+</sup>, 11), 129 (100), 149 (5), 102 (13), 77 (10), 51 (17).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Cl ([M]<sup>+</sup>): 164.0393; found: 164.0376.



**Methyl 3-(buta-1,3-dienyl)benzoate (137h)**

The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (4.22 g, 11.0 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (1.35 g, 12.0 mmol, 1.2 eq) and methyl 3-formylbenzoate (1.64 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 1:1) as colorless liquid (1.27 g, 6.75 mmol, 68%, *E/Z* ratio 70:30).

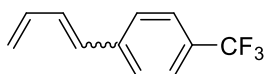
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.15 – 7.97 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 7.97 – 7.85 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 7.66 – 7.47 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 7.47 – 7.33 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 6.96 – 6.74 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.65 – 6.22 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.41 (ddd, *J* = 16.9, 6.0, 5.1 Hz, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.33 – 5.15 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 3.93 (2x s, 6H, *E/Z*-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 166.99 (C=O), 166.97 (C=O), 137.6 (CH<sub>Ar,q</sub>), 137.5 (CH<sub>Ar,q</sub>), 136.8 (CH<sub>olef</sub>), 133.3 (CH<sub>olef</sub>), 132.7 (CH<sub>olef</sub>), 131.8 (CH<sub>olef</sub>), 131.7 (CH<sub>Ar</sub>), 130.8 (CH<sub>Ar</sub>), 130.7 (CH<sub>olef</sub>), 130.6 (CH<sub>Ar, q</sub>), 130.3 (CH<sub>Ar, q</sub>), 130.0 (CH<sub>olef</sub>), 129.2 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 128.1 (CH<sub>Ar</sub>), 127.4 (CH<sub>Ar</sub>), 120.5 (CH<sub>2, olef</sub>), 118.5 (CH<sub>2, olef</sub>), 52.2 (2C, *E/Z*-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3008 (w), 2952 (w), 1720 (s), 1598 (w), 1437 (w), 1280 (s), 1195 (s), 1108 (m), 997 (w), 908 (m), 752 (s), 719 (w), 690 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 188 ([M]<sup>+</sup>, 18), 157 (10), 129 (100), 128 (79), 102 (4), 77 (9), 129 (100), 149 (5), 102 (13), 77 (10), 51 (17).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> ([M]<sup>+</sup>): 188.0837; found: 188.0839.

**1-(Buta-1,3-dienyl)-4-(trifluoromethyl)benzene (137i)**

The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (4.22 g, 11.0 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (1.35 g, 12.0 mmol, 1.2 eq) and 4-(trifluoromethyl)benzaldehyde (1.74 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash

chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless liquid (1.33 g, 6.71 mmol, 67%, *E/Z* ratio 56:44).

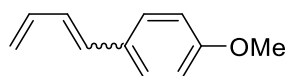
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.36 – 7.24 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 6.95 – 6.82 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 6.80 – 6.54 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.53 – 6.11 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.42 – 5.23 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.23 – 5.06 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 141.0 (q, *J* = 21.6 Hz, CH<sub>Ar</sub>, q), 140.9 (q, *J* = 21.6 Hz, CH<sub>Ar</sub>, q), 136.8 (CH<sub>olef</sub>), 132.8 (CH<sub>olef</sub>), 132.7 (CH<sub>olef</sub>), 132.1 (CH<sub>olef</sub>), 131.4 (CH<sub>olef</sub>), 129.7 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.3 (CH<sub>Ar</sub>, q), 128.9 (CH<sub>olef</sub>), 126.6 (CH<sub>Ar</sub>), 125.7 (q, *J* = 3.9 Hz, CH<sub>Ar</sub>), 125.3 (q, *J* = 3.8 Hz, CH<sub>Ar</sub>), 124.4 (q, *J* = 272.7 Hz, CH<sub>Ar</sub>), 121.3 (CH<sub>2</sub>, olef), 119.5 (CH<sub>2</sub>, olef) ppm.

**<sup>19</sup>F NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ –62.53, –62.54 ppm.

The <sup>1</sup>*J*-CF<sub>3</sub> signals cannot be identified in the <sup>13</sup>C NMR spectra, due to an high splitting of the signals and low intensity. The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[159]</sup>

#### 1-(Buta-1,3-dienyl)-4-methoxybenzene (137j)

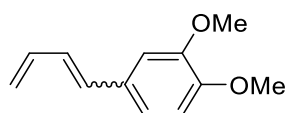


The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (4.22 g, 11.0 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (1.35 g, 12.0 mmol, 1.2 eq) and 4-methoxybenzaldehyde (1.85 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 20:1) as yellow oil (1.43 g, 8.93 mmol, 89%, *E/Z* ratio 73:27).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.41 – 7.23 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 6.98 – 6.81 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 6.75 – 6.58 (m, 1H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.58 – 6.33 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.19 (t, *J* = 11.3 Hz, 1H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.41 – 5.24 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.24 – 5.05 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 3.82 (2x s, 6H, *E/Z*-OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.5 (CH<sub>Ar</sub>, q), 158.9 (CH<sub>Ar</sub>, q), 137.5 (CH<sub>olef</sub>), 133.5 (CH<sub>olef</sub>), 132.5 (CH<sub>olef</sub>), 130.4 (CH<sub>Ar</sub>), 130.2 (CH<sub>Ar</sub>, q), 130.1 (CH<sub>olef</sub>), 129.5 (CH<sub>olef</sub>), 128.1 (CH<sub>Ar</sub>, q), 127.82 (CH<sub>olef</sub>), 127.80 (CH<sub>Ar</sub>), 119.1 (CH<sub>Ar</sub>), 116.6 (CH<sub>2</sub>, olef), 114.2 (CH<sub>2</sub>, olef), 113.8 (CH<sub>Ar</sub>), 55.43 (OCH<sub>3</sub>), 55.41 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[159]</sup>

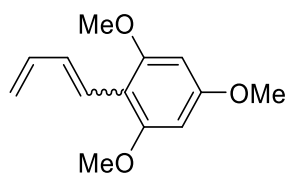
**4-(Buta-1,3-dienyl)-1,2-dimethoxybenzene (137k)**

The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (8.05 g, 21.0 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (2.47 g, 22.0 mmol, 1.2 eq) and 3,4-dimethoxybenzaldehyde (3.32 g, 20.0 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 15:1) as colorless oil (2.75 g, 14.5 mmol, 73%, *E/Z* ratio 58:42).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.94 – 6.53 (m, 8H, 6x *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>, 2x *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.49 – 6.06 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.36 – 4.99 (m, 4H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 3.85 (m, 12H, *E/Z*-OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 149.3 (CH<sub>Ar</sub>, q), 149.1 (CH<sub>Ar</sub>, q), 148.8 (CH<sub>Ar</sub>, q), 148.5 (CH<sub>Ar</sub>, q), 137.4 (CH<sub>olef</sub>), 133.4 (CH<sub>olef</sub>), 132.8 (CH<sub>olef</sub>), 130.5 (CH<sub>Ar</sub>, q), 130.4 (CH<sub>Ar</sub>, q), 130.3 (CH<sub>olef</sub>), 129.8 (CH<sub>olef</sub>), 128.0 (CH<sub>olef</sub>), 121.9 (CH<sub>2</sub>, olef), 120.0 (CH<sub>Ar</sub>), 119.2 (CH<sub>Ar</sub>), 116.7 (CH<sub>2</sub>, olef), 112.4 (CH<sub>Ar</sub>), 111.4 (CH<sub>Ar</sub>), 111.2 (CH<sub>Ar</sub>), 109.0 (CH<sub>Ar</sub>), 56.03 (2C, OCH<sub>3</sub>), 56.0 (OCH<sub>3</sub>), 55.9 (OCH<sub>3</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[160]</sup>

**2-(Buta-1,3-dienyl)-1,3,5-trimethoxybenzene (137l)**

The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (2.95 g, 7.70 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (943 mg, 8.40 mmol, 1.2 eq) and 2,4,6-trimethoxybenzaldehyde (1.37 g, 7.00 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 5:1) as yellow solid (1.23 g, 5.57 mmol, 80%, *E/Z* ratio 68:32).

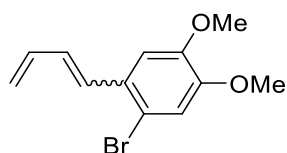
**m.p.** 41-43 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.32 – 7.06 (m, 1H,  $E/Z\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.84 (d,  $J = 16.0$  Hz, 1H,  $E/Z\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.64 – 6.22 (m, 2H,  $E/Z\text{-CH}_{\text{olef}}$ ), 6.21 – 6.09 (m, 4H,  $E/Z\text{-CH}_{\text{olef}}$ ), 5.24 (dd,  $J = 16.4$ , 10.4 Hz, 2H,  $E/Z\text{-CH}_{\text{olef}}$ ), 5.05 (dd,  $J = 8.6$ , 7.9 Hz, 2H,  $E/Z\text{-CH}_{\text{olef}}$ ), 4.12 – 3.55 (m, 18H,  $E/Z\text{-OCH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 160.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 159.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 158.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 155.8 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 140.1 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 135.5 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 131.7 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 131.5 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 124.2 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 122.1 ( $\text{CH}_2$ , olef), 117.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 115.0 ( $\text{CH}_2$ , olef), 108.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 90.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 90.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 56.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[161]</sup>

### 1-Bromo-2-(buta-1,3-dienyl)-4,5-dimethoxybenzene (137m)



The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (4.22 g, 11.0 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (1.35 g, 12.0 mmol, 1.2 eq) and 2-bromo-4,5-dimethoxybenzaldehyde (2.45 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:1) as yellow solid (2.10 g, 7.81 mmol, 78%,  $E/Z$  ratio 73:27).

**m.p.** 69-72 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.10 – 6.98 (m, 2H,  $E/Z\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.87 (s, 2H,  $E/Z\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.83 – 6.23 (m, 6H,  $E/Z\text{-CH}_{\text{olef}}$ ), 5.49 – 5.15 (m, 4H,  $E/Z\text{-CH}_{\text{olef}}$ ), 3.88 (2x br s, 12H,  $E/Z\text{-OCH}_3$ ) ppm.

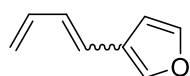
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 149.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 148.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 147.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 137.3 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 133.0 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 132.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 131.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 131.1 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 130.5 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 129.9 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 129.6 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 120.1 ( $\text{CH}_2$ , olef), 118.0 ( $\text{CH}_2$ , olef), 115.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 115.66 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 115.61 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 114.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 114.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 108.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 56.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.2 ( $\text{OCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3085 (w), 3005 (w), 2934 (w), 2908 (w), 2838 (w), 1597 (w), 1500 (w), 146 (s), 1430 (m), 1383 (w), 1261 (m), 1210 (s), 1163 (s), 1031 (w), 909 (w), 868 (w), 838 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 268 ( $[\text{M}]^+$ , 33), 189 (60), 174 (57), 159 (100), 145 (24), 131 (35), 115 (45), 103 (37), 77 (33).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 268.0099; found: 268.0095.

### 3-(Buta-1,3-dienyl)furan (137n)



The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (2.95 g, 7.70 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (943 mg, 8.40 mmol, 1.2 eq) and furan-3-carbaldehyde (841 g, 7.00 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless oil (679 mg, 5.65 mmol, 81%, *E/Z* ratio 61:39).

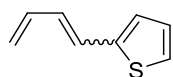
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.61 – 7.34 (m, 4H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.01 – 6.79 (m, 1H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 6.65 – 6.36 (m, 4H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 6.25 – 6.08 (m, 3H, 2x *E/Z*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , *E/Z*- $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.43 – 5.07 (m, 4H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{olef}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 143.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 141.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 141.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 137.2 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 133.4 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 129.9 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 124.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 122.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 122.6 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 120.1 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 119.1 ( $\text{CH}_2$ , olef), 116.8 ( $\text{CH}_2$ , olef), 111.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 107.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3432 (w), 2923 (w), 2839 (w), 2727 (w), 1759 (w), 1720 (s), 1670 (s), 1633 (w), 1567 (w), 1159 (m), 1072 (w), 1006 (s), 971 (s), 921 (m), 872 (m), 706 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 120 ( $[\text{M}]^+$ , 10), 105 (100), 94 (52), 84 (40), 77 (73), 65 (20).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 120.0575; found: 120.0578.

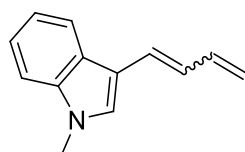
**2-(Buta-1,3-dienyl)thiophene (137o)**

The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (4.22 g, 11.0 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (1.35 g, 12.0 mmol, 1.2 eq) and thiophene-2-carbaldehyde (1.12 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 50:1) as yellow oil (1.02 g, 7.46 mmol, 75%, *E/Z* ratio 54:46).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.62 – 7.52 (m, 1H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 7.51 – 7.37 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 7.37 – 7.20 (m, 4H, 1x *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>, 3x *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 7.10 – 6.87 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.87 – 6.63 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.42 (t, *J* = 11.5 Hz, 1H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 5.70 (d, *J* = 16.6 Hz, 1H, *Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.65 – 5.52 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.44 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H, *E*-CH<sub>olef</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 142.6 (CH<sub>Ar</sub>, q), 140.4 (CH<sub>Ar</sub>, q), 136.8 (CH<sub>olef</sub>), 133.3 (CH<sub>olef</sub>), 129.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>olef</sub>), 127.7 (CH<sub>olef</sub>), 127.1 (CH<sub>Ar</sub>), 126.2 (CH<sub>Ar</sub>), 126.1 (CH<sub>Ar</sub>), 125.8 (CH<sub>Ar</sub>), 124.6 (CH<sub>olef</sub>), 122.6 (CH<sub>olef</sub>), 120.2 (CH<sub>2, olef</sub>), 117.6 (CH<sub>2, olef</sub>) ppm.

The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[162]</sup>

**3-(Buta-1,3-dienyl)-1-methyl-1*H*-indole (137p)**

The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (2.65 g, 6.91 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (846 mg, 7.54 mmol, 1.2 eq) and 1-methyl-1*H*-indole-3-carbaldehyde (912 mg, 6.28 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: Et<sub>2</sub>O) as orange solid (840 mg, 4.58 mmol, 73%, *E/Z* ratio 93:7).

**m.p.** 197–199 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.65 – 7.46 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 7.20 – 7.02 (m, 8H, *E/Z*-CH<sub>Ar</sub>), 6.97 – 6.79 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.50 (d, *J* = 11.3 Hz, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 6.11 (t, *J* = 11.2 Hz, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.32 – 5.18 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 5.14 – 5.01 (m, 2H, *E/Z*-CH<sub>olef</sub>), 3.62 (s, 6H, *E/Z*-CH<sub>3</sub>) ppm.

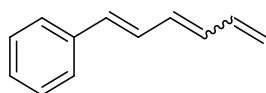
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  138.5 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 136.7 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 134.7 (2x  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.2 (2x  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.1 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 119.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 119.6 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 119.4 ( $\text{CH}_2$ , olef), 117.3 ( $\text{CH}_2$ , olef), 114.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 112.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 109.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 109.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 33.0 ( $\text{CH}_3$ ), 32.9 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3112 (w), 3077 (w), 3025 (w), 2931 (w), 1799 (w), 1616 (w), 1525 (m), 1468 (m), 1416 (w), 1316 (w), 1245 (m), 1115 (m), 998 (m), 925 (w), 893 (s), 817 (m), 734 (s), 723 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 183 ( $[\text{M}]^+$ , 73), 182 (100), 167 (78), 152 (7), 139 (11), 115 (12).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 183.1048; found: 183.1049.

**((1*E*)-Hexa-1,3,5-trien-1-yl)benzene (137q)**



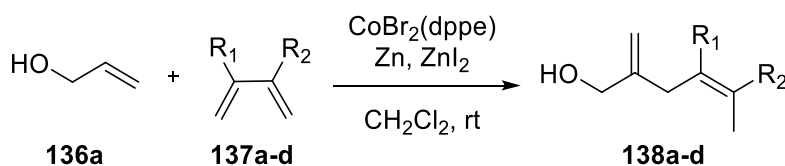
The title compound was synthesized using allyltriphenylphosphonium bromide (4.22 g, 11.0 mmol, 1.1 eq), potassium *tert*-butoxide (1.35 mg, 12.0 mmol, 1.2 eq) and cinnamaldehyde (1.32 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane) as colorless oil (750 mg, 4.80 mmol, 48%, *E/Z* ratio 83:17).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.46 (ddt,  $J$  = 9.9, 8.0, 1.4 Hz, 4H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.40 – 7.32 (m, 4H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.30 – 7.24 (m, 2H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.09 – 6.79 (m, 2H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 6.62 (dd,  $J$  = 15.5, 4.7 Hz, 2H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 6.55 – 6.34 (m, 2H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 6.29 – 6.05 (m, 2H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.41 – 5.12 (m, 4H, *E/Z*- $\text{CH}_{\text{olef}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  137.5 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 137.2 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 133.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 133.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ , q), 133.6 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 133.1 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 132.3 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 130.5 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 130.2 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 129.0 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 128.85 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 128.81 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.2 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 118.5 ( $\text{CH}_2$ , olef), 117.6 ( $\text{CH}_2$ , olef) ppm.

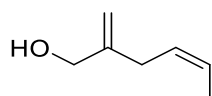
The analytical data are in accordance with the literature.<sup>[163]</sup>

### 6.3.3.2. Cobalt-Catalyzed 1,4 Hydrovinylation of Allyl Alcohol with Buta-1,3-dienes



Cobaltdibromo(1,3-bis(diphenylphosphino)ethane) (5 mol%), zinc powder (10 mol%) and zinc iodide (10 mol%) were suspended in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and stirred at rt for 20 min. Then, the buta-1,3-diene **137a-d** (1.0 eq) and allyl alcohol (**136a**, 1.2-1.5 eq) were added and stirred at rt until complete conversion was detected by TLC and GC–MS analysis (14-16 h). *n*-Pentane was added and the mixture was filtered through a short pad of silica (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1). The solvent was evaporated and the crude product **138a-d** was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ ) to give the desired 1,4-diene.

#### (*Z*)-2-Methylenehex-4-en-1-ol (**138a**)



The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (154 mg, 0.25 mmol, 5 mol%), zinc powder (30 mg, 0.50 mmol, 10 mol%), zinc iodide (160 mg, 0.50 mmol, 10 mol%), buta-1,3-diene (**137a**, 1.7 mL, 20 wt% in toluene, 5.00 mmol, 1.0 eq) and allyl alcohol (**136a**, 349 mg, 6.00 mmol, 1.2 eq) in 3 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The product **138a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  100:1→10:1) as colorless oil (517 mg, 4.61 mmol, 92%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.66 – 5.50 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.50 – 5.35 (m, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.02 (d,  $J = 0.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.89 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.07 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.81 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.84 (br s, 1H, OH), 1.63 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.9 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 126.0 ( $\text{CH}_3\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 109.9 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 66.0 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 30.8 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 12.8 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

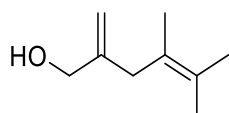
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3338$  (br, w), 3080 (w), 3017 (w), 2918 (w), 2862 (w), 1651 (w), 1437 (w), 1403 (w), 1026 (s), 898 (s), 693 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .



**MS** (EI+)  $m/z$  = 111 ( $[M]^+$ , 3), 94 (82), 81 (29), 79 (100), 77 (71), 67 (38), 57 (56), 55 (65), 41 (77), 39 (70).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_7H_{12}O$  ( $[M]^+$ ): 112.0888; found: 112.0885.

#### 4,5-Dimethyl-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138b**)



The title compound was prepared using  $CoBr_2(dppe)$  (463 mg, 0.75 mmol, 5 mol%), zinc powder (98 mg, 1.50 mmol, 10 mol%), zinc iodide (479 mg, 1.50 mmol, 10 mol%), allyl alcohol (**136a**, 1.31 g, 22.5 mmol, 1.2 eq) and 2,3-dimethylbuta-1,3-diene (**137b**, 1.23 g, 15.0 mmol, 1.0 eq) in 10 mL  $CH_2Cl_2$ . The product **138b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $Et_2O$  6:1) as colorless oil (1.89 g, 13.5 mmol, 90%).

**$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  5.01 (s, 1H,  $CH_{olef}$ ), 4.81 (s, 1H,  $CH_{olef}$ ), 4.01 (s, 2H,  $CH_2OH$ ), 2.78 (s, 2H,  $CH_2$ ), 1.76 (s, 1H, OH), 1.67 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.65 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.60 (s, 3H,  $CH_3$ ) ppm.

**$^{13}C$  NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  147.2 ( $C_{q, olef}$ ), 126.6 ( $CH_3C_{q, olef}$ ), 124.7 ( $((CH_3)_2C_{q, olef}$ ), 109.9 ( $CH_{2, olef}$ ), 66.0 ( $CH_2OH$ ), 38.4 ( $CH_2$ ), 20.7 ( $CH_3$ ), 20.5 ( $CH_3$ ), 18.4 ( $CH_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3319 (br, w), 2987 (w), 2913 (m), 2860 (m), 1650 (w), 1443 (m), 1375 (w), 1317 (w), 1055 (s), 1022 (s), 889 (s), 657 (m)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 140 ( $[M]^+$ , 33), 122 (45), 108 (18), 91 (81), 79 (82), 67 (69), 55 (75), 41 (89).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_9H_{16}O$  ( $[M]^+$ ): 140.1201; found: 140.1203.

**5-Methyl-2-methylenehex-4-en-1-ol (138c) and (Z)-4-methyl-2-methylenehex-4-en-1-ol (138c')**


The title compounds were prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (216 mg, 0.35 mmol, 5 mol%), zinc powder (46 mg, 0.70 mmol, 10 mol%), zinc iodide (223 mg, 0.70 mmol, 10 mol%), isoprene (**137c**, 477 mg, 7.00 mmol, 1.0 eq) and allyl alcohol (**136a**, 610 mg, 10.5 mmol, 1.5 eq) in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The products **138c/138c'** were obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  5:1→3:1) as colorless oil (786 mg, 6.23 mmol, 89%, ratio **138c:138c'** = 79:21).

**NMR-data of the major isomer (138c):**

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.17 (tdq,  $J = 7.1, 2.7, 1.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.99 (p,  $J = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.87 (dd,  $J = 2.4, 1.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.06 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.75 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 – 1.11 (m, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.4 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 133.6 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 121.2 ( $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 109.4 ( $\text{CH}_2_{\text{olef}}$ ), 65.9 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 25.7 ( $\text{CH}_3$ ), 17.6 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3309$  (br, w), 3080 (w), 2968 (m), 2920 (m), 2863 (w), 1650 (w), 1443 (s), 1377 (m), 1101 (w), 1014 (s), 900 (s), 817 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 126$  ( $[\text{M}]^+$ , 3), 111 (5), 108 (50), 95 (9), 93 (100), 77 (36), 67 (26), 55 (24).

**HRMS** (EI+):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 126.1045; found: 126.1047.

**(E)-5,9-Dimethyl-2-methylenedeca-4,8-dien-1-ol (138d) and (Z)-4-ethylidene-8-methyl-2-methylenenon-7-en-1-ol (138d')**


The title compounds were prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (216 mg, 0.35 mmol, 5 mol%), zinc powder (46 mg, 0.70 mmol, 10 mol%), zinc iodide (223 mg, 0.70 mmol, 10 mol%), myrcene

(**137d**, 954 mg, 7.00 mmol, 1.0 eq) and allyl alcohol (**136a**, 610 mg, 10.5 mmol, 1.5 eq) in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The products **138d/138d'** were obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 10:1→5:1→3:1) as colorless oil (1.04 g, 5.32 mmol, 76%, ratio **138d:138d'** = 90:10).

NMR-data of the major isomer (**138d**):

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.19 (tq, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 5.08 (dddp, *J* = 7.3, 5.8, 2.8, 1.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 5.00 (q, *J* = 1.3 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.89 (h, *J* = 1.4 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.07 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.77 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>CH), 2.06 (dq, *J* = 12.3, 6.6 Hz, 4H, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C), 1.68 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 1H, OH) ppm.

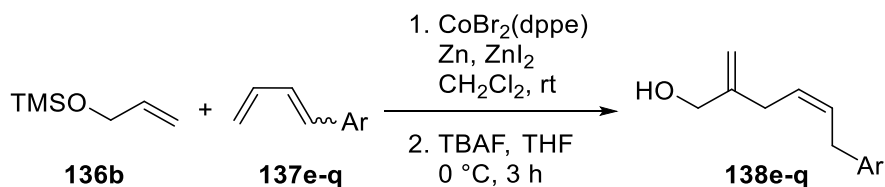
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.5 (C<sub>q, olef</sub>), 137.4 (CH<sub>3</sub>C<sub>q, olef</sub>), 131.7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>q, olef</sub>), 124.4 (CH<sub>olef</sub>), 121.3 (CH<sub>olef</sub>), 109.6 (CH<sub>2, olef</sub>), 66.2 (CH<sub>2</sub>OH), 39.9 (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 32.0 (CCH<sub>2</sub>CH), 26.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 25.9 (CH<sub>3</sub>), 17.8 (CH<sub>3</sub>), 16.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3311 (br, w), 2968 (w), 2915 (w), 2855 (w), 1651 (m), 1440 (s), 1378 (m), 1315 (w), 1025 (s), 898 (s), 819 (w), 659 (s), 552 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 193 ([M]<sup>+</sup>, 1), 179 (6), 163 (11), 123 (77), 107 (44), 91 (72), 79 (78), 69 (100), 41 (97).

**HRMS** (EI+): *m/z* calculated for C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O ([M]<sup>+</sup>): 194.1671; found: 194.1668.

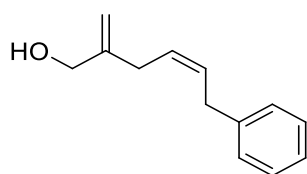
### 6.3.3.3. Cobalt-Catalyzed 1,4-Hydrovinylation of Aryl-Substituted Buta-1,3-dienes with Allyloxytrimethylsilane and Subsequent Desilylation



Cobaltdibromo(1,3-bis(diphenylphosphino)ethane) (5–10 mol%), zinc powder (10–20 mol%) and zinc iodide (10–20 mol%) were suspended in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and stirred at rt for 20 min. Then the buta-1,3-diene **137e-q** (1.0 eq) and alkene **136b/141** (1.2–2.0 eq) were added and stirred at rt until complete conversion was detected by TLC and GC–MS analysis (14–16 h).

*n*-Pentane was added, the mixture was filtered through a short pad of silica (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O) and concentrated under reduced pressure. The crude material was dissolved in 5 mL THF, TBAF (1 M in THF, 1.1 eq) was added and the mixture was stirred at 0 °C for 3 h. Upon completion of the reaction dest. water (15 mL) was added, the mixture was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 15 mL), dried over mgSO<sub>4</sub> or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under reduced pressure. The product **138e-q/142** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O).

**(Z)-2-Methylene-6-phenylhex-4-en-1-ol (138e)**



The title compound was prepared using CoBr<sub>2</sub>(dppe) (185 mg, 0.30 mmol, 10 mol%), zinc powder (39 mg, 0.60 mmol, 20 mol%), zinc iodide (192 mg, 0.60 mmol, 20 mol%), buta-1,3-dienylbenzene (**137e**, 391 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 782 mg, 6.00 mmol, 2.0 eq). Deprotection was performed using TBAF (3.3 mL, 3.30 mmol, 1.1 eq, 1 M in THF). The product **138e** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 5:1→3:1) as colorless oil (339 mg, 1.80 mmol, 60%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.30 (ddd, *J* = 8.2, 4.4, 2.6 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.24 – 7.15 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 5.72 (dt, *J* = 9.9, 7.1, 1.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 5.58 (dt, *J* = 10.5, 7.4, 1.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 5.08 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.97 (dd, *J* = 2.4, 1.0 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.12 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.44 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2.95 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>CH), 1.52 (s, 1H, OH) ppm.

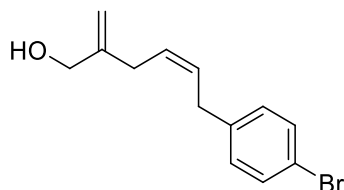
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 147.7 (C<sub>q</sub>, olef), 140.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 130.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 127.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 126.1 (CH<sub>Ar</sub>), 110.4 (CH<sub>2</sub>, olef), 66.1 (CH<sub>2</sub>OH), 33.5 (ArCH<sub>2</sub>), 31.1 (CCH<sub>2</sub>CH) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3331 (br, w), 3064 (w), 3021 (w), 2912 (w), 1650 (w), 1601 (w), 1493 (w), 1447 (w), 1025 (m), 900 (m), 737 (s), 697 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 188 ([M]<sup>+</sup>, 7), 170 (18), 157 (27), 155 (32), 142 (14), 129 (47), 117 (70), 91 (100), 79 (32), 77 (18).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_{13}H_{16}O$  ( $[M]^+$ ): 188.1201; found: 188.1205.

**(Z)-6-(4-Bromophenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (138f)**



The title compound was prepared using  $CoBr_2(dppe)$  (185 mg, 0.30 mmol, 10 mol%), zinc powder (39 mg, 0.60 mmol, 20 mol%), zinc iodide (192 mg, 0.60 mmol, 20 mol%), 1-bromo-4-(buta-1,3-dienyl)benzene (**137f**, 621 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 782 mg, 6.00 mmol, 2.0 eq). Deprotection was performed using TBAF (3.3 mL, 3.30 mmol, 1.1 eq, 1 M in THF). The product **138f** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 5:1→3:1) as colorless oil (568 mg, 2.13 mmol, 71%).

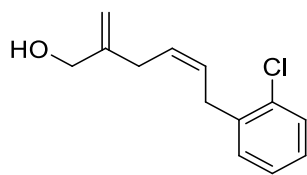
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.46 – 7.35 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.15 – 6.97 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 5.74 – 5.51 (m, 2H, 2x  $CH_2CH_{olef}$ ), 5.07 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 1H,  $CH_{olef}$ ), 4.94 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 1H,  $CH_{olef}$ ), 4.10 (s, 2H,  $CH_2OH$ ), 3.37 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 2H,  $ArCH_2$ ), 2.92 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 2H,  $CCH_2CH$ ), 1.50 (s, 1H,  $OH$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  147.5 ( $C_{q, olef}$ ), 139.8 ( $C_{Ar, q}$ ), 131.6 ( $CH_{Ar}$ ), 130.2 ( $CH_{Ar}$ ), 129.6 ( $CH_2CH_{olef}$ ), 127.8 ( $CH_2CH_{olef}$ ), 119.9 ( $C_{Ar, q}$ ), 110.5 ( $CH_2, olef$ ), 66.1 ( $CH_2OH$ ), 32.9 ( $ArCH_2$ ), 31.0 ( $CCH_2CH$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3317 (br, w), 3080 (w), 3015 (w), 2908 (w), 1650 (m), 1484 (s), 1431 (m), 1401 (m), 1315 (w), 1191 (w), 1067 (s), 1012 (s), 901 (s), 831 (m), 799 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+)  $m/z$  = 266 ( $[M]^+$ , 7), 250 (11), 235 (19), 195 (19), 169 (40), 154 (28), 141 (29), 129 (47), 116 (100), 90 (29), 79 (31), 71 (13).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_{13}H_{15}OBr$  ( $[M]^+$ ): 266.0306; found: 266.0293.

**(Z)-6-(2-Chlorophenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (138g)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (185 mg, 0.30 mmol, 10 mol%), zinc powder (39 mg, 0.60 mmol, 20 mol%), zinc iodide (192 mg, 0.60 mmol, 20 mol%), 1-(buta-1,3-dienyl)-2-chlorobenzene (**137g**, 494 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 469 mg, 3.60 mmol, 1.2 eq). Deprotection was performed using TBAF (3.3 mL, 3.30 mmol, 1.1 eq, 1 M in THF). The product **138g** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  5:1) as colorless oil (541 mg, 2.43 mmol, 81%).

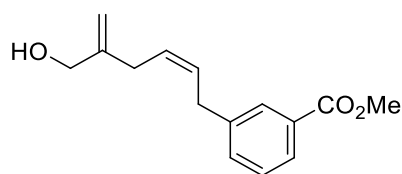
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.35 (dd,  $J = 7.5, 1.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.26 – 7.10 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.81 – 5.50 (m, 2H, 2x  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.07 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.95 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.11 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.52 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 2.95 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.50 (s, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.6 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 138.4 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 134.1 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 130.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 127.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 110.4 ( $\text{CH}_2_{\text{olef}}$ ), 66.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 31.3 ( $\text{ArCH}_2$ ), 31.2 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3329$  (br, w), 3068 (w), 3018 (w), 2925 (w), 2866 (w), 1652 (w), 1470 (w), 1440 (w), 1043 (m), 900 (m), 744 (s), 680 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 222$  ( $[\text{M}]^+$ , 3), 204 (7), 191 (11), 169 (15), 153 (7), 142 (100), 129 (21), 125 (27), 115 (15), 100 (42), 79 (34).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClO}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 222.0811; found: 222.0802.

**Methyl (Z)-3-(5-(hydroxymethyl)hexa-2,5-dienyl)benzoate (138h)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (179 mg, 0.29 mmol, 10 mol%), zinc powder (37 mg, 0.57 mmol, 20 mol%), zinc iodide (182 mg, 0.57 mmol, 20 mol%), methyl 3-(buta-1,3-dienyl)benzoate (**137h**, 536 mg, 2.85 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 445 mg, 3.42 mmol, 1.2 eq). Deprotection was performed using TBAF (3.1 mL, 3.14 mmol, 1.1 eq, 1 M in THF). The product **138h** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:1) as yellow oil (354 mg, 1.44 mmol, 51%).

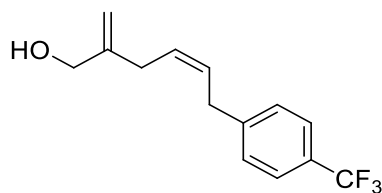
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.86 (dd,  $J = 6.0, 1.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.43 – 7.29 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.78 – 5.65 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.65 – 5.52 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.08 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.97 (t,  $J = 8.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.13 (d,  $J = 9.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.47 (d,  $J = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 2.95 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.69 (s, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.4 (C=O), 147.6 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ,  $\text{olef}$ ), 141.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.4 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 110.6 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{olef}$ ), 66.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 52.2 ( $\text{CH}_3$ ), 33.3 ( $\text{ArCH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3433$  (br, w), 3016 (w), 2951 (w), 2910 (w), 1716 (s), 1438 (m), 1279 (w), 1196 (s), 1106 (m), 1079 (w), 1028 (w), 987 (w), 899 (m), 807 (w), 746 (s), 690 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 246$  ( $[\text{M}]^+$ , 1), 228 (32), 214 (100), 200 (5), 186 (18), 175 (23), 169 (50), 157 (15), 149 (50), 141 (17), 129 (81), 115 (47), 91 (51), 79 (52), 59 (22).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$  ( $[\text{M}]^+$ ): 246.1256; found: 246.1257.

**(Z)-2-Methylene-6-(4-(trifluoromethyl)phenyl)hex-4-en-1-ol (138i)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (37 mg, 0.06 mmol, 5 mol%), zinc powder (8 mg, 0.12 mmol, 10 mol%), zinc iodide (38 mg, 0.12 mmol, 10 mol%), 1-(buta-1,3-dienyl)-4-(trifluoromethyl)benzene (**137i**, 231 mg, 1.17 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 182 mg, 1.40 mmol, 1.2 eq). Deprotection was performed using TBAF (2.0 mL, 2.00 mmol, 1.7 eq, 1 M in THF). The product **138i** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:1) as colorless oil (208 mg, 0.81 mmol, 69%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.39 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.21 – 7.04 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.72 – 5.32 (m, 2H, 2x  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.93 (d,  $J = 1.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.80 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 3.96 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.33 (d,  $J = 6.4$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 2.78 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.35 (s, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.4 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 145.0 (q,  $J = 1.4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 128.4 (q,  $J = 31.3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 125.4 (q,  $J = 3.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.5 (q,  $J = 270.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 110.4 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{olef}$ ), 65.9 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 33.3 ( $\text{ArCH}_2$ ), 30.9 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ) ppm.

The  $^1J\text{-CF}_3$  signals cannot be identified in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra, due to an high splitting of the signals and low intensity.

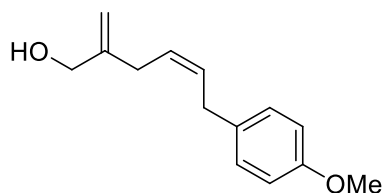
**$^{19}\text{F}$  NMR** (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  –62.3 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3363$  (br, w), 3019 (w), 2926 (w), 1617 (w), 1419 (w), 1323 (s), 1162 (m), 1114 (s), 1064 (s), 1019 (m), 974 (w), 902 (w), 842 (w), 818 (w), 736 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 256$  ( $[\text{M}]^+$ , 4), 238 (29), 223 (24), 210 (13), 197 (17), 177 (26), 165 (34), 159 (54), 141 (17), 129 (65), 115 (36), 109 (26), 79 (100).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{OF}_3$  ( $[\text{M}]^+$ ): 256.1075; found: 256.1074.



**(Z)-6-(4-Methoxyphenyl)-2-methylenhex-4-en-1-ol (138j)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (185 mg, 0.30 mmol, 10 mol%), zinc powder (39 mg, 0.60 mmol, 20 mol%), zinc iodide (192 mg, 0.60 mmol, 20 mol%), 1-(buta-1,3-dienyl)-4-methoxybenzene (**137j**, 481 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 782 mg, 6.00 mmol, 2.0 eq). Deprotection was performed using TBAF (3.3 mL, 3.30 mmol, 1.1 eq, 1 M in THF). The product **138j** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:1→1:1) as colorless oil (570 mg, 2.61 mmol, 87%).

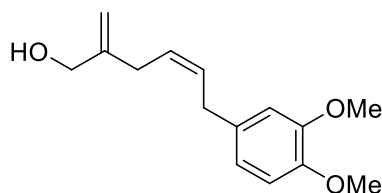
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.10 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.90 – 6.76 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.74 – 5.64 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.60 – 5.50 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.07 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.96 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.11 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.79 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.37 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 2.93 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.48 (t,  $J = 5.7$  Hz, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 147.8 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , olef), 132.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 129.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 114.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 110.3 ( $\text{CH}_2$ , olef), 66.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 32.6 ( $\text{ArCH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3354$  (br, w), 3008 (w), 2906 (w), 2836 (w), 1650 (w), 1608 (w), 1508 (s), 1457 (w), 1242 (s), 1176 (w), 1033 (s), 899 (w), 815 (m), 772 (w), 690 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 218$  ( $[\text{M}]^+$ , 8), 200 (4), 187 (29), 172 (8), 159 (19), 147 (100), 134 (8), 121 (42), 108 (24), 91 (15).

**HRMS** (ESI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{H}$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): 219.1381; found: 219.1380.

**(Z)-6-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (138k)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (309 mg, 0.50 mmol, 5 mol%), zinc powder (65 mg, 1.00 mmol, 10 mol%), zinc iodide (319 mg, 1.00 mmol, 10 mol%), 4-(buta-1,3-dienyl)-1,2-dimethoxybenzene (**137k**, 1.90 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 1.56 mg, 12.0 mmol, 1.2 eq). Deprotection was performed using TBAF (11 mL, 11.0 mmol, 1.1 eq, 1 M in THF). The product **138k** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) as yellow oil (1.67 mg, 6.72 mmol, 67%).

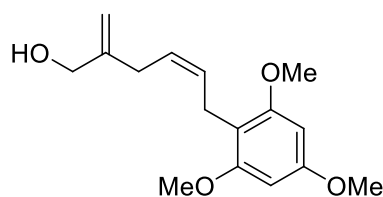
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.83 – 6.75 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.75 – 6.65 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.69 (dt,  $J = 9.7, 7.0, 1.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.56 (dt,  $J = 10.5, 7.4, 1.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.07 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.02 – 4.87 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.10 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.84 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.35 (t,  $J = 9.5$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 2.93 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.61 (s, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 147.8 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , olef), 147.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 133.5 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 130.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 120.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 112.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 111.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 110.3 ( $\text{CH}_2$ , olef), 66.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 56.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 33.0 ( $\text{ArCH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3488$  (br, w), 3006 (w), 2922 (w), 2848 (w), 1651 (w), 1593 (w), 1511 (s), 1458 (m), 1258 (s), 1232 (s), 1142 (s), 1025 (s), 898 (m), 848 (w), 806 (w), 756 (m), 691  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 248$  ( $[\text{M}]^+$ , 66), 230 (72), 217 (29), 199 (31), 189 (22), 177 (100), 166 (42), 152 (18), 151 (90), 138 (85), 128 (26), 115 (33), 107 (11), 95 (16), 91 (21), 77 (26).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$  ( $[\text{M}]^+$ ): 248.1412; found: 248.1397.

**(Z)-2-Methylene-6-(2,4,6-trimethoxyphenyl)hex-4-en-1-ol (138l)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (161 mg, 0.26 mmol, 5 mol%), zinc powder (33 mg, 0.51 mmol, 10 mol%), zinc iodide (163 mg, 0.51 mmol, 10 mol%), 2-(buta-1,3-dienyl)-1,3,5-trimethoxybenzene (**137l**, 1.12 g, 5.09 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 796 mg, 6.11 mmol, 1.2 eq). Deprotection was performed using TBAF (6.1 mL, 6.11 mmol, 1.1 eq, 1 M in THF). The product **138l** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1) as colorless oil (570 mg, 1.22 mmol, 64%), which solidified upon cooling.

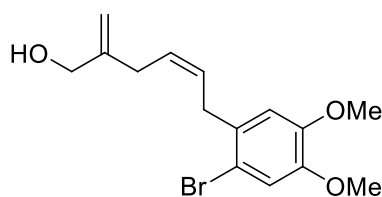
**m.p.** 55–56 °C.

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.13 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.59 – 5.48 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.41 – 5.28 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.06 – 5.00 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.94 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.11 (d,  $J = 4.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.80 (2x s, 9H, 3x  $\text{OCH}_3$ ), 3.34 (dd,  $J = 7.1, 1.3$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 3.02 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.68 (s, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 158.7 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 148.4 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , olef), 130.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 125.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 109.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 109.8 ( $\text{CH}_2$ , olef), 90.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 66.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 55.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 31.4 ( $\text{ArCH}_2$ ), 21.1 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3391$  (br, w), 2999 (w), 2938 (w), 2837 (w), 1595 (s), 1497 (w), 1455 (m), 1437 (w), 1204 (s), 1147 (s), 1121 (s), 1059 (m), 1042 (w), 950 (w), 897 (w), 810 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS** (ESI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}$  ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ): 301.1410; found: 301.1410.

**(Z)-6-(2-Bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (138m)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (80 mg, 0.13 mmol, 5 mol%), zinc powder (16 mg, 0.26 mmol, 10 mol%), zinc iodide (83 mg, 0.26 mmol, 10 mol%), 1-bromo-2-(buta-1,3-dienyl)-4,5-dimethoxybenzene (**137m**, 700 mg, 2.60 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 594 mg, 3.12 mmol, 1.2 eq). Deprotection was performed using TBAF (3.1 mL, 3.12 mmol, 1.2 eq, 1 M in THF). The product **138m** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:2) as colorless oil (507 mg, 1.55 mmol, 60%).

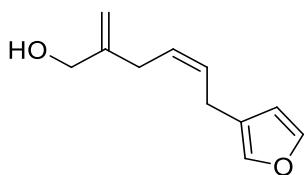
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.99 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.71 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.71 – 5.51 (m, 2H, 2x  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.06 (d,  $J = 1.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.94 (d,  $J = 1.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.10 (s,  $J = 9.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.83 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.49 – 3.37 (m, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 2.93 (d,  $J = 5.8$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.76 (s, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.6 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 148.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 147.7 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , olef), 132.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 129.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 115.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 114.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 112.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 110.3 ( $\text{CH}_2$ , olef), 66.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 56.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 33.5 ( $\text{ArCH}_2$ ), 31.2 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3511$  (br, w), 3425 (br, w), 3080, 3008, 2907 (w), 2842 (w), 1651 (w), 1602 (w), 1502 (s), 1440 (s), 1379 (m), 1336 (w), 1255 (s), 1213(s), 1157 (s), 1028 (s), 964 (w), 899 (s), 852 (s), 801 (s), 758 (s), 693 (m), 610 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 326$  ( $[\text{M}]^+$ , 16), 231 (13), 216 (12), 176 (52), 151 (11), 115 (8), 98 (11), 73 (36), 61 (37).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BrO}_3$  ( $[\text{M}]^+$ ): 326.0518; found: 326.0508.

**(Z)-6-(Furan-2-yl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (138n)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (228 mg, 0.37 mmol, 5 mol%), zinc powder (48 mg, 0.73 mmol, 10 mol%), zinc iodide (233 mg, 0.73 mmol, 10 mol%), 3-(buta-1,3-dienyl)furan (**137n**, 882 mg, 7.34 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 1.15 g, 8.81 mmol, 1.2 eq). Deprotection was performed using TBAF (8.0 mL, 1.09 mmol, 1.1 eq, 1 M in THF). The product **138n** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:1→1:1) as yellow oil (772 mg, 4.33 mmol, 59%). (The product decomposes completely within 48 h at room temperature).

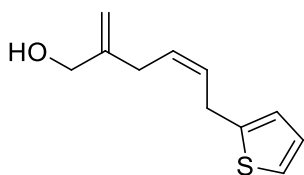
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.35 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.24 (d,  $J = 14.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.27 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.76 – 5.63 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.54 (dt,  $J = 9.0, 7.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.06 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.94 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.10 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.21 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 2.90 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.44 (s, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.6 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 143.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 139.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 123.9 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 111.1 ( $\text{CH}_2_{\text{olef}}$ ), 110.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 66.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 31.0 ( $\text{ArCH}_2$ ), 23.0 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3319$  (br, w), 3016 (w), 2912 (w), 1650 (w), 1501 (w), 1432 (w), 1155 (w), 1057 (m), 1022 (s), 984 (w), 901 (m), 873 (m), 777 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 178$  ( $[\text{M}]^+$ , 3), 160 (15), 147 (23), 131 (25), 117 (36), 107 (27), 91 (100), 79 (85), 77 (69), 67 (18), 57 (15).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  ( $[\text{M}]^+$ ): 178.0994; found: 178.0990.

**(Z)-2-Methylene-6-(thiophen-2-yl)hex-4-en-1-ol (138o)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (228 mg, 0.26 mmol, 5 mol%), zinc powder (48 mg, 0.51 mmol, 10 mol%), zinc iodide (233 mg, 0.51 mmol, 10 mol%), 2-(buta-1,3-dienyl)thiophene (**137o**, 700 mg, 5.14 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 805 mg, 6.18 mmol, 1.2 eq). Deprotection was performed using TBAF (5.7 mL, 5.65 mmol, 1.1 eq, 1 M in THF). The product **138o** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  5:1) as orange oil (869 mg, 4.47 mmol, 87%). (The product decomposes slowly at room temperature).

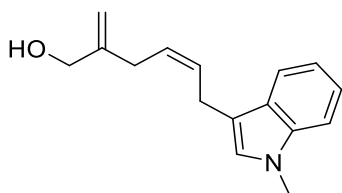
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.13 (dd,  $J = 5.1, 1.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.93 (dd,  $J = 5.1, 3.5$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.87 – 6.73 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.85 – 5.68 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.68 – 5.51 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.08 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.96 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.11 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.61 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 2.93 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.50 (s, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.4 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 143.8 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 129.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 127.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 124.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 110.6 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 66.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 31.0 ( $\text{ArCH}_2$ ), 27.8 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3329$  (br, w), 3076 (w), 3014 (w), 2910 (w), 1651 (w), 1434 (m), 1286 (w), 1237 (w), 1027 (s), 899 (s), 847 (w), 822 (m), 763 (w), 691 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 194$  ( $[\text{M}]^+$ , 7), 176 (15), 163 (24), 135 (33), 123 (100), 110 (13), 97 (66), 91 (19), 79 (26).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 194.0765; found: 194.0753.

**(Z)-2-Methylene-6-(1-methyl-1*H*-indol-3-yl)hex-4-en-1-ol (138p)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (142 mg, 0.23 mmol, 5 mol%), zinc powder (30 mg, 0.46 mmol, 10 mol%), zinc iodide (147 mg, 0.46 mmol, 10 mol%), 3-(buta-1,3-dienyl)-1-methyl-1*H*-indole (**137p**, 839 mg, 4.58 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 716 mg, 5.50 mmol, 1.2 eq). Deprotection was performed using TBAF (5.0 mL, 5.04 mmol, 1.1 eq, 1 M in THF). The product **138p** was obtained after flash chromatography (eluent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  100:1) as orange solid (454 mg, 1.88 mmol, 41%).

**m.p.** 144–146 °C.

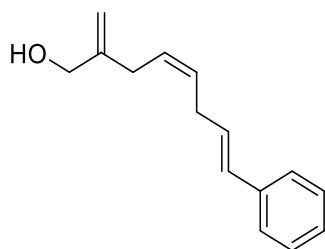
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.59 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 (ddd,  $J = 11.9, 9.2, 4.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.11 (ddd,  $J = 7.9, 6.8, 1.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.83 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.83 (dt,  $J = 10.2, 7.2, 1.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.57 (dt,  $J = 10.7, 7.5, 1.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.09 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.99 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.13 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.74 (s,  $J = 8.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.54 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 3.00 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.54 (s, 1H, OH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.8 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 137.2 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 130.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 127.7 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 121.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 119.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 118.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.6 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 110.1 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 109.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 66.0 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 32.6 ( $\text{CH}_3$ ), 31.0 ( $\text{ArCH}_2$ ), 23.1 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3360$  (br, w), 3052 (w), 3016 (w), 2917 (w), 1698 (w), 1652 (w), 1613 (w), 1550 (w), 1471 (w), 1370 (w), 1241 (w), 1051 (w), 1016 (w), 898 (w), 796 (w), 735 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 241$  ( $[\text{M}^+]$ , 8), 233 (4), 210 (6), 194 (4), 182 (9), 170 (10), 154 (5), 131 (100), 115 (5), 77 (11).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 241.1467; found: 241.1465.

**(4Z,7E)-2-Methylene-8-phenylocta-4,7-dien-1-ol (138q)**

The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (185 mg, 0.30 mmol, 10 mol%), zinc powder (39 mg, 0.60 mmol, 20 mol%), zinc iodide (192 mg, 0.60 mmol, 20 mol%), ((*IE*)-hexa-1,3,5-trien-1-yl)benzene (**137q**, 469 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq) and allyloxytrimethylsilane (**136b**, 469 mg, 3.60 mmol, 1.2 eq). Deprotection was performed using TBAF (3.3 mL, 3.30 mmol, 1.1 eq, 1 M in THF). The product **138q** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  3:1) as colorless oil (360 mg, 1.68 mmol, 56%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.39 – 7.25 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 – 7.14 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.41 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H,  $\text{ArCH}_{\text{olef}}$ ), 6.19 (dt,  $J = 15.8, 6.4$  Hz, 1H,  $\text{ArCHCH}_{\text{olef}}$ ), 5.70 – 5.49 (m, 2H, 2x  $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.06 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.94 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.10 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.98 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{CHCH}_2\text{CH}$ ), 2.88 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.46 (s, 1H, OH) ppm.

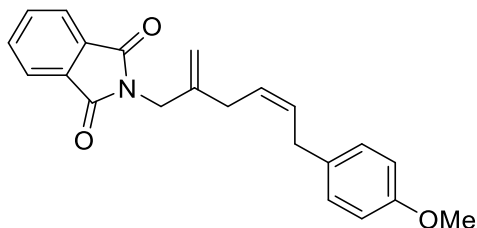
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.7 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 137.8 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 130.4 ( $\text{ArCH}_{\text{olef}}$ ), 128.9 ( $\text{ArCHCH}_{\text{olef}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 110.3 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 66.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 30.8 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3399$  (br, w), 3059 (w), 3026 (w), 2922 (w), 1723 (w), 1604 (w), 1494 (w), 1450 (w), 1263 (w), 1169 (w), 1023 (s), 973 (m), 905 (w), 802 (w), 735 (s), 698 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 214$  ( $[\text{M}^+]$ , 3), 196 (4), 181 (6), 155 (9), 143 (22), 128 (32), 115 (35), 104 (23), 91 (100), 77 (50), 65 (17).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 214.1358; found: 214.1343.



**(Z)-2-(6-(4-Methoxyphenyl)-2-methylenehex-4-en-1-yl)isoindoline-1,3-dione (142)**

CoBr<sub>2</sub>(dppe) (185 mg, 0.30 mmol, 10 mol%), zinc powder (39 mg, 0.60 mmol, 20 mol%) and zinc iodide (192 mg, 0.60 mmol, 20 mol%) were suspended in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) and stirred at rt for 20 min. Then 1-(buta-1,3-dien-1-yl)-4-methoxybenzene (**137j**, 481 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq) and 2-allylisoindoline-1,3-dione (**141**, 674 mg, 3.60 mmol, 1.2 eq) were added and stirred at rt until complete conversion was detected by TLC and GC–MS analysis (15 h). *n*-Pentane was added, the mixture was filtered through a short pad of silica (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 1:2) and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 4:1) to give the product **142** as slight yellow solid (699 mg, 2.01 mmol, 67%).

**m.p.** 164–166 °C.

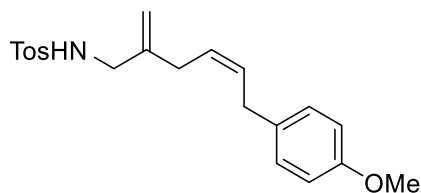
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.87 (dd, *J* = 5.5, 3.1 Hz, 2H, CH<sub>Phthal</sub>), 7.73 (dd, *J* = 5.5, 3.0 Hz, 2H, CH<sub>Phthal</sub>), 7.14 – 7.02 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.88 – 6.76 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.74 – 5.62 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 5.62 – 5.51 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 5.07 – 4.82 (m, 2H, CH<sub>2, olef</sub>), 4.27 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.38 – 3.26 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2.94 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>CH) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 168.2 (C=O), 158.1 (C<sub>Ar, q</sub>), 142.2 (C<sub>Phthal, q</sub>), 134.1 (C<sub>q, olef</sub>), 132.9 (C<sub>Ar, q</sub>), 132.3 (CH<sub>Phthal</sub>), 131.1 (CH<sub>Phthal</sub>), 129.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 126.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 123.5 (CH<sub>Ar</sub>), 114.1 (CH<sub>Ar</sub>), 112.0 (CH<sub>2, olef</sub>), 55.4 (NCH<sub>2</sub>), 42.5 (OCH<sub>3</sub>), 32.7 (ArCH<sub>2</sub>), 32.2 (CCH<sub>2</sub>CH) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3010(w), 2910 (br, w), 2835 (w), 1772 (m), 1709 (s), 1610 (m), 1509 (w), 1464 (m), 1425 (m), 1387 (s), 1326 (m), 1242 (s), 1177 (m), 1109 (m), 1033 (m), 959 (m), 900 (m), 814 (m), 711 (s), 634 (m), 526 (m), 403 (w) cm<sup>-1</sup>.

**HRMS** (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calculated for C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 348.1594; found: 348.1594.

**(Z)-N-(6-(4-Methoxyphenyl)-2-methylenehex-4-en-1-yl)-4-methylbenzenesulfonamide  
(143)**



Using a modified procedure from *Carreira et al.* (Z)-2-(6-(4-methoxyphenyl)-2-methylenehex-4-en-1-yl)isoindoline-1,3-dione (**142**, 521 mg, 1.50 mmol, 1.0 eq) was dissolved in EtOH (8 mL) and hydrazine monohydrate (80% sol. in water, 120 mg, 3.00 mmol, 2.0 eq) was added dropwise. The mixture was refluxed for 3 h, and then it was filtered in the heat to remove the formed solid. The filtrate was acidified with hydrochloric acid (1 M) to pH 4 and extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 10 mL). The aqueous phase was neutralized with sat. NaHCO<sub>3</sub>-solution and extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 15 mL), the organic phases were combined and dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed under reduced pressure to give the crude amine. In a second flask 4-methylbenzenesulfonyl chloride (286 mg, 1.50 mmol, 1.0 eq), triethylamine (152 mg, 1.50 mmol, 1.0 eq) and pyridine (5 drops) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and stirred for 30 min at rt. Then the amine dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) was added and the mixture was stirred for 36 h at rt. After completion, dest. water (20 mL) was added and it was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x 15 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, it was filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 2:1) to give the product **143** as yellow oil (320 mg, 0.86 mmol, 58%).

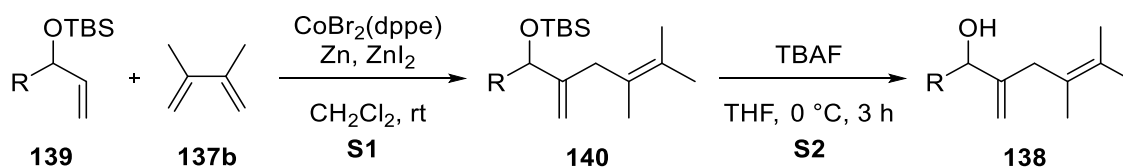
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.79 – 7.69 (m, 2H, CH<sub>Tos</sub>), 7.35 – 7.25 (m, 2H, CH<sub>Tos</sub>), 7.12 – 7.00 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.88 – 6.77 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.66 (dtt, *J* = 10.4, 7.4, 1.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 5.43 (dtt, *J* = 10.7, 7.4, 1.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 4.93 (dq, *J* = 9.3, 1.2 Hz, 2H, CH<sub>2, olef</sub>), 4.38 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H, NH), 3.79 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.54 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.28 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2.83 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, CCH<sub>2</sub>CH), 2.42 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.1 (C<sub>Ar, q</sub>), 143.6 (C<sub>q, olef</sub>), 143.5 (C<sub>q, Tos</sub>), 132.8 (C<sub>q, Tos</sub>), 131.2 (C<sub>Ar, q</sub>), 129.9 (CH<sub>Ar</sub>), 129.4 (CH<sub>Tos</sub>), 127.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 126.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>olef</sub>), 114.1 (CH<sub>Ar</sub>), 113.1 (CH<sub>Tos</sub>), 87.7 (CH<sub>2, olef</sub>), 55.5 (NCH<sub>2</sub>), 48.2 (OCH<sub>3</sub>), 32.6 (ArCH<sub>2</sub>), 31.8 (CCH<sub>2</sub>CH), 21.7 (ArCH<sub>3</sub>) ppm.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3281 (br, w), 3010 (w), 2913 (w), 2837 (w), 1652 (w), 1606 (w), 1509 (m), 1435 (br, m), 1325 (m), 1242 (s), 1155 (s), 1091 (m), 1062 (m), 1033 (m), 902 (m), 842 (m), 812 (s), 770 (w), 662 (br, s), 546 (br, s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):**  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_1\text{O}_3\text{Na}_1$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 394.1448; found: 394.1448.

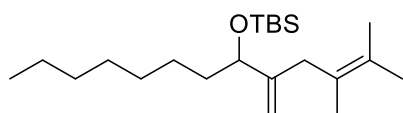
#### 6.3.3.4. Synthesis of 1,4-Dienols Containing Secondary Alcohol Functions



**S1:** Cobaltdibromo(1,3-bis(diphenylphosphino)ethane) ( $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ , 10 mol%), zinc powder (20 mol%) and zinc iodide (20 mol%) were suspended in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.0 mL/mmol) and stirred at rt for 20 min. Then the alkene **139** (1.0 eq) and 2,3-dimethylbuta-1,3-diene (**137b**, 1.2 eq) were added and stirred at rt until complete conversion was detected by TLC and GC–MS analysis. *n*-Pentane was added, the mixture was filtered through a short pad of silica (eluent:  $\text{Et}_2\text{O}$ ) and concentrated under reduced pressure to give the TBS-protected 1,4-diene **140**.

**S2:** The 1,4-diene **140** was dissolved in THF (5 mL), TBAF (1 M in THF, 1.2 eq) was added and the mixture was stirred at 0 °C for 3 h. Upon completion of the reaction  $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL) was added, the mixture was extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x 15 mL), dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and concentrated under reduced pressure. The product **138** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ ).

#### *tert*-Butyl(2,3-dimethyl-5-methylenetridec-2-en-6-yloxy)dimethylsilane (**140a**)



The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (124 mg, 0.20 mmol, 10 mol%), zinc powder (26 mg, 0.40 mmol, 20 mol%), zinc iodide (128 mg, 0.40 mmol, 20 mol%), *tert*-butyl(dec-1-en-3-yloxy)dimethylsilane (**139a**, 541 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) and 2,3-dimethylbuta-1,3-diene (**137b**, 197 mg, 2.40 mmol, 1.2 eq). The product **140a** was

obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 20:1) as colorless oil (689 mg, 1.95 mmol, 98%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 4.91 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.62 (dd, *J* = 3.7, 1.7 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H, CCHCH<sub>2</sub>), 2.70 (s, 2H, CCH<sub>2</sub>C), 1.69 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 6H, 2x CH<sub>3</sub>), 1.53 – 1.44 (m, 2H, CHCH<sub>2</sub>), 1.27 (s, 10H, 5x CH<sub>2</sub>), 0.92 – 0.85 (m, 12H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u. CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.03 (s, *J* = 5.0 Hz, 3H, SiCH<sub>3</sub>), 0.00 (s, *J* = 3.0 Hz, 3H, SiCH<sub>3</sub>) ppm.

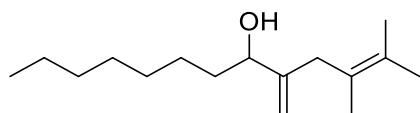
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 149.5 (C<sub>q</sub>, olef), 126.3 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>, olef), 125.2 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>q</sub>, olef), 109.4 (CH<sub>2</sub>, olef), 76.5 (CH<sub>2</sub>CHC), 36.8 (CH<sub>2</sub>), 36.1 (CH<sub>2</sub>), 32.0 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 26.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.8 (CH<sub>2</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>CHC), 20.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.5 (C<sub>q</sub>), 18.9 (CH<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>3</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>), –4.47 (SiCH<sub>3</sub>), –4.86 (SiCH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2922 (s), 2854 (m), 1457 (w), 1367 (w), 1248 (w), 1160 (w), 1083 (s), 994 (s), 905 (s), 844 (s), 777 (m), 720 (w), 665 (w), 562 (w), 471 (w) cm<sup>–1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 213 (24), 135 (33), 122 (41), 121 (21), 107 (17), 83 (100), 75 (92), 73 (40), 55 (29), 41 (16).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>OSi ([M]<sup>+</sup>): 352.3161; found: 352.3160.

### 2,3-Dimethyl-5-methylenetridec-2-en-6-ol (138r)



The title compound was prepared using *tert*-butyl(2,3-dimethyl-5-methylenetridec-2-en-6-yloxy)dimethylsilane (**140a**, 624 mg, 1.77 mmol, 1.0 eq) dissolved in 1 mL THF and TBAF (2.1 mL, 2.12 mmol, 1.2 eq, 1 M in THF). The product **138r** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 6:1) as colorless oil (252 mg, 1.06 mmol, 60%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 5.00 (s, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.73 (s, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.06 (dd, *J* = 11.8, 4.9 Hz, 1H, CHOH), 2.85 – 2.65 (m, 2H, CCH<sub>2</sub>C), 1.69 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.58 – 1.50 (m, 2H, CH, OH), 1.47 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.43 – 1.14 (m, 10H, 5x CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, *J* = 5.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

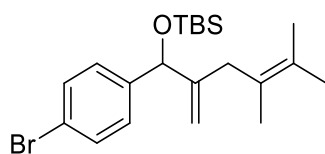
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.7 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 126.7 ( $\text{CH}_3\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 124.9 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 110.0 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 75.6 ( $\text{CHOH}$ ), 36.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ), 35.6 ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 22.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20.7 ( $\text{CH}_3$ ), 20.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_3$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3344 (br, w), 2921 (s), 2858 (s), 1644 (w), 1453 (w), 1378 (w), 1310 (w), 1227 (w), 1117 (w), 1023 (w), 901 (m), 721 (w), 641 (w), 551 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 235 ( $[\text{M}]^+$ , 2), 220 (11), 213 (23), 135 (86), 122 (66), 121 (71), 107 (100), 93 (52), 55 (61), 43 (55), 41 (82).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 238.2297; found: 238.2306.

**(1-(4-Bromophenyl)-4,5-dimethyl-2-methylenehex-4-enyloxy)(*tert*-butyl)dimethylsilane (140b)**



The title compound was prepared using  $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$  (62 mg, 0.10 mmol, 5 mol%), zinc powder (13 mg, 0.20 mmol, 10 mol%), zinc iodide (64 mg, 0.20 mmol, 10 mol%), (1-(4-bromophenyl)-4,5-dimethyl-2-methylenehex-4-enyloxy)(*tert*-butyl)-dimethylsilane (**139b**, 654 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq) and 2,3-dimethylbuta-1,3-diene (**137b**, 197 mg, 2.40 mmol, 1.2 eq). The product **140b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  20:1) as colorless oil (776 mg, 1.90 mmol, 95%).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.42 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.23 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.16 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.11 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.73 (s, 1H,  $\text{CH}$ ), 2.61 (d,  $J$  = 16.6 Hz, 1H,  $\text{CCHC}$ ), 2.41 (d,  $J$  = 16.6 Hz, 1H,  $\text{CCHC}$ ), 1.63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.46 (s, 6H, 2x  $\text{CH}_3$ ), 0.92 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.07 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), -0.01 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ) ppm.

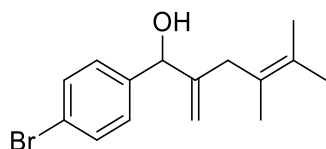
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149.0 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 142.6 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 131.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_3\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 124.6 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 120.8 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 110.6 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 78.0 ( $\text{CH}$ ), 35.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.4 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), -4.7 ( $\text{SiCH}_3$ ), -4.9 ( $\text{SiCH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2952 (w), 2861 (w), 1478 (w), 1396 (w), 1254 (w), 1074 (s), 1008 (w), 963 (w), 902 (m), 865 (s), 838 (s), 781 (s), 732 (s), 674 (w), 526 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 408 ( $[M]^+$ , 2), 329 (4), 393 (3), 278 (12), 261 (12), 182 (14), 167 (8), 147 (10), 107 (8), 83 (61), 75 (100), 73 (16), 55 (14), 41 (12).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_{21}H_{33}BrOSi$  ( $[M]^+$ ): 408.1484; found: 408.1484.

**1-(4-Bromophenyl)-4,5-dimethyl-2-methylenehex-4-en-1-ol (138s)**



The title compound was prepared using (1-(4-bromophenyl)-4,5-dimethyl-2-methylenehex-4-en-1-yloxy)(*tert*-butyl)dimethylsilane (**140b**, 685 mg, 1.67 mmol, 1.0 eq) dissolved in 1 mL THF and TBAF (2.0 mL, 2.01 mmol, 1.2 eq, 1 M in THF). The product **138s** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 3:1) as colorless oil (300 mg, 1.02 mmol, 61%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.50 – 7.44 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.30 – 7.22 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 5.26 – 5.20 (m, 1H,  $CHOH$ ), 5.10 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 1H,  $CH_{olef}$ ), 4.91 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H,  $CH_{olef}$ ), 2.60 (q,  $J$  = 16.0 Hz, 2H,  $CH_2$ ), 1.99 (t,  $J$  = 9.1 Hz, 1H,  $OH$ ), 1.65 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.52 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 1.50 (s, 3H,  $CH_3$ ) ppm.

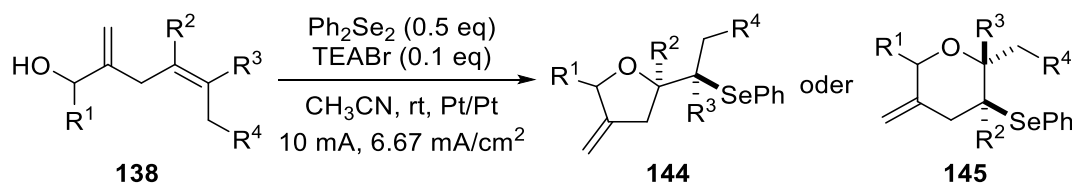
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  148.5 ( $C_{q, olef}$ ), 141.2 ( $C_{Ar, q}$ ), 131.6 ( $CH_{Ar}$ ), 128.5 ( $CH_{Ar}$ ), 127.1 ( $CH_3C_{q, olef}$ ), 124.5 ( $(CH_3)_2C_{q, olef}$ ), 121.6 ( $C_{Ar, q}$ ), 111.4 ( $CH_2, olef$ ), 76.9 ( $CH$ ), 37.1 ( $CH_2$ ), 20.7 ( $CH_3$ ), 20.5 ( $CH_3$ ), 18.5 ( $CH_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3342 (br, w), 2984 (w), 2912 (w), 2860 (w), 1644 (w), 1589 (w), 1483 (m), 1441 (w), 1401 (m), 1326 (w), 1228 (w), 1183 (w), 1107 (w), 1066 (m), 1038 (s), 1011 (s), 961 (w), 907 (s), 822 (s), 732 (m), 660 (w), 609 (w), 551 (w), 527 (w), 461 (w) cm<sup>-1</sup>.

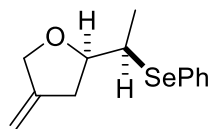
**MS** (EI+)  $m/z$  = 294 ( $[M]^+$ , 21), 263 (32), 261 (31), 182 (100), 167 (42), 145 (39), 145 (89), 77 (62).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_{15}H_{19}BrO$  ( $[M]^+$ ): 294.0619; found: 294.0606.

## 6.3.3.5. Electrochemical Selenoalkoxylation of 1,4-Dienols



An undivided electrolysis cell was charged with diphenyl diselenide (78 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq), the 1,4-dienol **138** (0.50 mmol, 1.0 eq) and 10 mL CH<sub>3</sub>CN. Then, the cell was equipped with a platinum plate anode and cathode and electrolyzed under a constant current (10 mA, 6.67 mA/cm<sup>2</sup>) at 20 °C until completion was detected by TLC and GC–MS analysis. Then, H<sub>2</sub>O (15 mL) was added, the mixture was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 15 mL), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The products **144/145** were obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O).

*threo*-4-Methylene-2-(1-(phenylselanyl)ethyl)tetrahydrofuran (**144a**)

The title compound was prepared using diphenyl diselenide (78 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and (*Z*)-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138a**, 56 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.19 F have passed. The product **144a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 50:1→25:1) as colorless oil (115 mg, 0.43 mmol, 86%, 79% c.e.).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.65 – 7.52 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.33 – 7.20 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 5.03 – 4.95 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.95 – 4.88 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.45 (d, *J* = 13.1 Hz, 1H, CCHO), 4.27 (dd, *J* = 13.1, 1.0 Hz, 1H, CCHO), 4.03 (dt, *J* = 8.6, 6.2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 3.42 (quin, *J* = 6.9 Hz, 1H, CHSePh), 2.63 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H, CCHCH), 2.53 (dd, *J* = 8.6, 1.9 Hz, 1H, CCHCH), 1.41 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 147.9 (C<sub>q</sub>, olef), 135.1 (CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (C<sub>Ar</sub>, q, CH<sub>Ar</sub>), 127.6 (CH<sub>Ar</sub>), 104.6 (CH<sub>2</sub>, olef), 83.0 (CCH<sub>2</sub>O), 71.8 (CH<sub>2</sub>CHO), 43.0 (CHSePh), 36.4 (CCH<sub>2</sub>CH), 18.3 (CH<sub>3</sub>) ppm.

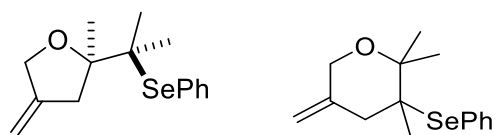
**$^{77}\text{Se}$  NMR** (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  381.1 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3069 (w), 2957 (w), 2917 (w), 2840 (w), 1665 (w), 1579 (w), 1473 (w), 1436 (w), 1372 (w), 1308 (w), 1242 (w), 1192 (w), 1162 (w), 1106 (w), 1046 (s), 961 (w), 885 (m), 839 (w), 736 (s), 692 (m), 665 (w), 469 (w), 406 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 268 ( $[\text{M}]^+$ , 29), 186 (38), 158 (38), 111 (100), 83 (82), 57 (68).

**HRMS** (ESI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OSeNa}$  ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ): 292.0259; found: 292.0258.

**2-Methyl-4-methylene-2-(2-(phenylselanyl)propan-2-yl)tetrahydrofuran (144b) and 2,2,3-trimethyl-5-methylene-3-(phenylselanyl)tetrahydro-2H-pyran (145b)**



The title compounds were prepared using diphenyl diselenide (78 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and 4,5-dimethyl-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138b**, 70 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.64 F have passed. After flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  30:1) the tetrahydrofuran **144b** (68 mg, 0.23 mmol, 46%) was obtained as slight yellow oil and the pyran **145b** (71 mg, 0.24 mmol, 47%) was obtained as colorless oil in a combined current efficiency of 71% c.e.

Analytical data of the tetrahydrofuran **144b**:

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.69 – 7.64 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.39 – 7.34 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.32 – 7.27 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.02 – 4.99 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.95 – 4.92 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.47 (dt,  $J$  = 7.3, 2.4 Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 4.38 (dq,  $J$  = 13.1, 1.9 Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 3.16 (d,  $J$  = 15.6 Hz, 1H,  $\text{CCHC}$ ), 2.34 (dd,  $J$  = 15.6, 1.1 Hz, 1H,  $\text{CCHCH}$ ), 1.48 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.6 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 139.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 104.9 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 89.0 ( $\text{CH}_3\text{C}_{\text{q}}$ ), 71.2 ( $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 55.8 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 42.2 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_{\text{q}}$ ), 26.8 ( $\text{CH}_3$ ), 26.5 ( $\text{CH}_3$ ), 21.8 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{77}\text{Se}$  NMR** (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  490.1 ppm.



**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3070 (w), 2963 (w), 2926 (w), 2858 (w), 1666 (w), 1577 (w), 1463 (w), 1433 (w), 1370 (w), 1325 (w), 1280 (w), 1187 (w), 1127 (m), 1100 (m), 1066 (m), 1038 (s), 884 (s), 770, 740 (s), 693 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 269 ( $[\text{M}]^+$ , 7), 139 (100), 97 (91), 81 (95), 43 (57).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OSe}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 296.0679; found: 296.0681.

Analytical data of the pyran **145b**:

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.69 – 7.62 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.42 – 7.27 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.84 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.68 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.22 (d,  $J$  = 13.2 Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 4.06 (d,  $J$  = 13.2 Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 2.74 (d,  $J$  = 14.3 Hz, 1H,  $\text{CCHC}$ ), 2.33 (d,  $J$  = 14.3 Hz, 1H,  $\text{CCHC}$ ), 1.52 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  142.2 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 139.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 110.3 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 77.6 ( $\text{CH}_3\text{C}_{\text{q}}$ ), 66.1 ( $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 54.4 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_{\text{q}}$ ), 43.7 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 24.6 ( $\text{CH}_3$ ), 23.9 ( $\text{CH}_3$ ), 23.8 ( $\text{CH}_3$ ).

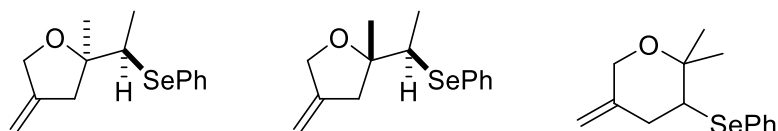
**$^{77}\text{Se}$  NMR** (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  480.7 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3069 (w), 2979 (w), 2933 (w), 2843 (w), 1655 (w), 1577 (w), 1442 (w), 1372 (w), 1297 (w), 1254 (w), 1219 (w), 1149 (w), 1055 (s), 896 (m), 810 (w), 740 (s), 693 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 296 ( $[\text{M}]^+$ , 6), 139 (100), 123 (52), 81 (94), 77 (39), 43 (53).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OSe}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 296.0679; found: 296.0666.

***threo/erythro*-2-Methyl-4-methylene-2-(1-(phenylselanyl)ethyl)tetrahydrofuran (144c and 144c') and 2,2-dimethyl-5-methylene-3-(phenylselanyl)tetrahydro-2*H*-pyran (145c)**



The title compounds were prepared using diphenyl diselenide (98 mg, 0.32 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (17 mg, 0.08 mmol, 0.1 eq) and a mixture of 5-methyl-2-methylenehex-4-en-1-ol and (*Z*)-4-methyl-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138c**:**138c'** = 79:21)

(80 mg, 0.63 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 3.10 F have passed. After chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 30:1) the tetrahydrofurans **144c** and **144c'** (17 mg, 0.06, 10%) was obtained as yellow oil and the pyran **145c** (103 mg, 0.37 mmol, 58%) as colorless oil in a combined current efficiency of 44% c.e.

<sup>1</sup>H NMR data of the major isomer of the tetrahydrofuran **144c**:

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.61 – 7.51 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.31 – 7.21 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 4.77 (s, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.70 (s, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.19 (d, *J* = 13.1 Hz, 1H, CCHO), 3.98 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H, CCHO), 3.24 (dd, *J* = 10.9, 5.9 Hz, 1H, CHSePh), 2.69 – 2.54 (m, 2H, CCH<sub>2</sub>C), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.5 (C<sub>q, olef</sub>), 134.5 (3x CH<sub>Ar</sub>), 129.1 (C<sub>Ar, q</sub>), 127.6 (CH<sub>Ar</sub>), 109.4 (CH<sub>2, olef</sub>), 75.2 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 65.9 (CCH<sub>2</sub>O), 52.3 (CHSePh), 37.3 (CCH<sub>2</sub>C), 29.0 (CH<sub>3</sub>), 19.6 (CH<sub>3</sub>), ppm.

**<sup>77</sup>Se NMR** (95 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 385.1 ppm.

<sup>1</sup>H NMR data of the minor isomer of the tetrahydrofuran **144c'**:

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.61 – 7.51 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.31 – 7.21 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 5.02 – 4.94 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.94 – 4.86 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.46 – 4.30 (m, 2H, CCH<sub>2</sub>O), 3.46 (q, *J* = 7.1 Hz, 1H, CHSePh), 2.77 – 2.69 (m, 1H, CCHC), 2.46 – 2.35 (m, 1H, CCHC), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.3 (C<sub>q, olef</sub>), 134.9 (CH<sub>Ar</sub>), 129.5 (C<sub>Ar, q</sub>), 128.9 (CH<sub>Ar</sub>), 127.3 (C<sub>Ar</sub>), 104.9 (CH<sub>2, olef</sub>), 85.9 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 70.4 (CCH<sub>2</sub>O), 49.5 (CHSePh), 43.0 (CCH<sub>2</sub>C), 22.4 (CH<sub>3</sub>), 18.7 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>77</sup>Se NMR** (95 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 383.7 ppm.

Analytical data of the mixture of **144c** and **144c'**:

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3068 (w), 2961 (w), 2919 (w), 2853 (w), 1664 (w), 1577 (w), 1464 (w), 1433 (w), 1384 (w), 1357 (w), 1117 (m), 1053 (s), 1021 (m), 957 (w), 884 (m), 741 (s), 693 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 269 ([M]<sup>+</sup>, 7), 139 (100), 97 (91), 81 (95), 43 (57).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>OSe ([M]<sup>+</sup>): 282.0523; found: 282.0531.

**Analytical data of the pyran **145c**:**

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 – 7.61 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.41 – 7.25 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.01 – 4.95 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.95 – 4.87 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.46 (d,  $J = 13.0$  Hz, 1H,  $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 4.32 – 4.23 (m, 1H,  $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 3.91 (dd,  $J = 8.2, 7.4$  Hz, 1H,  $\text{CHSePh}$ ), 2.68 – 2.57 (m, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.37 (s,  $J = 4.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (s,  $J = 4.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.1 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 138.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.8 (3x  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.3 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 104.5 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 86.6 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}_{\text{q}}$ ), 72.0 ( $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 49.4 ( $\text{CHSePh}$ ), 35.1 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 26.2 ( $\text{CH}_3$ ), 26.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

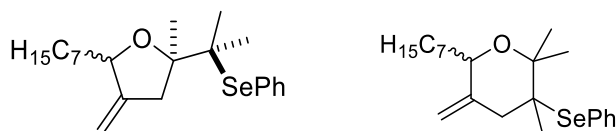
**$^{77}\text{Se}$  NMR** (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  484.1 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3068$  (w), 2975 (w), 2842 (w), 1654 (w), 1577 (w), 1471 (w), 1437 (w), 1372 (w), 1119 (w), 1059 (s), 1021 (w), 903 (m), 873 (w), 823 (w), 739 (s), 691 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z = 269$  ( $[\text{M}]^+$ , 7), 139 (100), 97 (91), 81 (95), 43 (57).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{OSe}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 282.0523; found: 282.0531.

**5-Heptyl-2-methyl-4-methylene-2-(2-(phenylselanyl)propan-2-yl)tetrahydrofuran (**144e**) and 6-heptyl-2,2,3-trimethyl-5-methylene-3-(phenylselanyl)tetrahydro-2H-pyran (**145e**)**



The title compounds were prepared using diphenyl diselenide (100 mg, 0.32 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (15 mg, 0.07 mmol, 0.1 eq) and 2,3-dimethyl-5-methylenetridec-2-en-6-ol (**138r**, 153 mg, 0.64 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 3.46 F have passed. After flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  100:1→30:1) the tetrahydrofuran **144e** and the pyran **145e** were obtained as slight yellow oil (189 mg, 0.48 mmol, 75%, 58% c.e., **144e**:**145e** = 1:2.5). The pyran **145e** could be separated from the mixture using flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  150:1→50:1→30:1) and was obtained as colorless oil (134 mg, 0.34 mmol, 53%).

Analytical data of the pyran **145e**:

**<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.70 – 7.65 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.38 – 7.33 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.31 – 7.27 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 4.98 (dd, *J* = 3.8, 2.3 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.85 (dt, *J* = 3.0, 1.5 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.38 (ddd, *J* = 6.9, 5.2, 2.0 Hz, 1H, CCHO), 3.13 (dd, *J* = 15.3, 1.2 Hz, 1H, CCHC), 2.30 (d, *J* = 15.3 Hz, 1H, CCHC), 1.65 – 1.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 – 1.24 (m, 12H, 6x CH<sub>2</sub>), 1.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152.5 (C<sub>q</sub>, olef), 139.0 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (C<sub>Ar</sub>, q), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 105.0 (CH<sub>2</sub>, olef), 87.2 (CCHO), 80.3 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 42.2 (CHCH<sub>2</sub>), 36.1 (CH<sub>2</sub>), 32.0 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 25.6 (CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>) ppm.

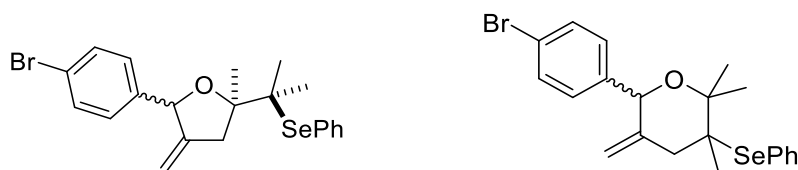
**<sup>77</sup>Se NMR** (95 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 492.9 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3070 (w), 2924 (s), 2855 (m), 1664 (w), 1578 (w), 1461 (w), 1371 (w), 1285 (w), 1066 (s), 1022 (m), 986 (w), 932 (w), 883 (m), 739 (s), 693 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 237 (24), 195 (29), 85 (17), 57 (100), 43 (16).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>OSe ([M]<sup>+</sup>): 394.1775; found 394.1784.

**5-(4-Bromophenyl)-2-methyl-4-methylene-2-(2-(phenylselanyl)propan-2-yl)tetrahydrofuran (**144f**) and 6-(4-bromophenyl)-2,2,3-trimethyl-5-methylene-3-(phenylselanyl)tetrahydro-2*H*-pyran (**145f**)**



The title compounds were prepared using diphenyl diselenide (78 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and 1-(4-bromophenyl)-4,5-dimethyl-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138s**, 151 mg, 0.51 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 3.46 F have passed. After flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 100:1→30:1) the tetrahydrofuran **144f** and the pyran **145f** were obtained as slight yellow oil (121 mg, 0.27 mmol, 53%, 31% c.e., **144f**:**145f** = 1:1.4). The pyran **145f** could be separated

from the mixture using flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 200:1→100:1→50:1) and was obtained as colorless oil (72 mg, 0.16 mmol, 31%).

Analytical data of the pyran (**145f**):

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.62 – 7.54 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.43 – 7.34 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.33 – 7.15 (m, 5H, CH<sub>Ar</sub>), 5.20 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.97 (dd, *J* = 4.3, 2.5 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.57 (dt, *J* = 2.8, 2.0 Hz, 1H, CCHO), 3.23 (dd, *J* = 15.9, 2.0 Hz, 1H, CCHC), 2.43 (dd, *J* = 15.9, 0.8 Hz, 1H, CCHC), 1.46 (s, *J* = 3.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, *J* = 13.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, *J* = 9.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

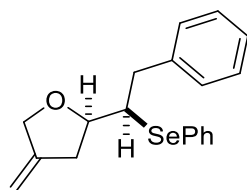
**<sup>13</sup>C NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152.0 (C<sub>q</sub>, olef), 140.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 139.0 (CH<sub>Ar</sub>), 131.6 (CH<sub>Ar</sub>), 129.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (3x CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 121.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 108.0 (CH<sub>2</sub>, olef), 87.8 (CCHO), 81.8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>q</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>C<sub>q</sub>), 42.4 (CCH<sub>2</sub>C), 26.9 (CH<sub>3</sub>), 26.7 (CH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>77</sup>Se NMR** (95 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 493.2 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3065 (w), 2965 (w), 2925 (w), 2859 (w), 1586 (w), 1477 (m), 1372 (w), 1276 (w), 1177 (w), 1103 (w), 1057 (s), 1011 (s), 964 (w), 894 (m), 817 (m), 739 (s), 692 (m) cm<sup>-1</sup>.

**HRMS** (ESI+): *m/z* ber. für C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>BrNaOSe ([M+Na]<sup>+</sup>): 472.9990; found: 472.9990.

***threo*-4-Methylene-2-(2-phenyl-1-(phenylselanyl)ethyl)tetrahydrofuran (**144g**)**



The title compound was prepared using diphenyl diselenide (78 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and (*Z*)-2-methylene-6-phenylhex-4-en-1-ol (**138e**, 94 mg 0.50 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.34 F have passed. The product **144g** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 30:1) as colorless oil (79 mg, 0.23 mmol, 50%, 42% c.e.).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.44 – 7.28 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.23 – 7.04 (m, 8H, CH<sub>Ar</sub>), 4.91 – 4.85 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.85 – 4.79 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.39 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H, CCHO), 4.17 (dd,

$J = 13.0, 1.5$  Hz, 1H, CCHO), 4.01 (ddd,  $J = 9.3, 6.4, 3.2$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 3.36 (td,  $J = 7.6, 3.2$  Hz, 1H, CHSePh), 3.21 – 3.11 (m, 1H, ArCH), 2.97 (dt,  $J = 10.9, 5.2$  Hz, 1H, ArCH), 2.73 – 2.60 (m, 1H, CCHCH), 2.46 (ddd,  $J = 6.3, 5.2, 3.1$  Hz, 1H, CCHCH) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  147.9 ( $C_{q, \text{olef}}$ ), 139.9 ( $C_{Ar, q}$ ), 134.5 ( $CH_{Ar}$ ), 130.1 ( $C_{Ar, q}$ ), 129.4 ( $CH_{Ar}$ ), 129.1 ( $CH_{Ar}$ ), 128.5 ( $CH_{Ar}$ ), 127.4 ( $CH_{Ar}$ ), 126.5 ( $CH_{Ar}$ ), 104.5 ( $CH_{2, \text{olef}}$ ), 80.5 (CCH<sub>2</sub>O), 71.8 (CH<sub>2</sub>CHO), 52.7 (CHSePh), 39.9 (CCH<sub>2</sub>CH), 36.9 (ArCH<sub>2</sub>) ppm.

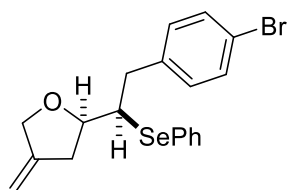
<sup>77</sup>Se NMR (95 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  340.8 ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3064$  (w), 3026 (w), 2912 (w), 2846 (w), 1482 (w), 1432 (w), 1053 (s), 1029 (s), 885 (m), 738 (s), 695 (s) cm<sup>-1</sup>.

MS (EI+)  $m/z = 344$  ( $[M]^+$ , 21), 262 (12), 187 (10), 169 (24), 157 (11), 145 (9), 129 (13), 117 (20), 105 (10), 91 (100), 83 (33), 77 (15).

HRMS (EI+)  $m/z$  calculated for C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>OSe ( $[M]^+$ ): 344.0679; found: 344.0683.

***threo*-2-(2-(4-Bromophenyl)-1-(phenylselanyl)ethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (144h)**



The title compound was prepared using diphenyl diselenide (78 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and (*Z*)-6-(4-bromophenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138f**, 134 mg 0.50 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.24 F have passed. The product **144h** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 50:1→30:1) as colorless oil (172 mg, 0.41 mmol, 82%, 73% c.e.).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.48 – 7.29 (m, 4H, CH<sub>Ar</sub>), 7.26 – 7.15 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.10 – 6.95 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.02 – 4.94 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.94 – 4.87 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.46 (d,  $J = 12.9$  Hz, 1H, CCHO), 4.24 (dd,  $J = 13.0, 1.5$  Hz, 1H, CCHO), 4.06 (ddd,  $J = 9.3, 6.4, 3.2$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 3.42 – 3.32 (m, 1H, CHSePh), 3.18 (dd,  $J = 14.0, 7.2$  Hz, 1H, ArCH), 2.95 (dd,  $J = 14.0, 8.1$  Hz, 1H, ArCH), 2.81 – 2.67 (m, 1H, CCHCH), 2.63 – 2.49 (m, 1H, CCHCH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.7 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , olef), 138.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 134.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.3 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 104.7 ( $\text{CH}_2$ , olef), 80.5 ( $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 71.9 ( $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 52.4 ( $\text{CHSePh}$ ), 39.2 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 36.8 ( $\text{ArCH}_2$ ) ppm.

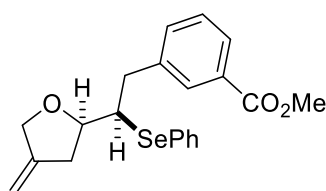
**$^{77}\text{Se}$  NMR** (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  339.8 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3067 (w), 2911 (w), 2844 (w), 1662 (br, w), 1579 (w), 1481 (s), 1432 (m), 1405 (w), 1312 (w), 1262 (w), 1066 (s), 1020 (s), 887 (m), 832 (m), 801 (m), 738 (s), 691 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 421 ( $[\text{M}]^+$ , 10), 340 (8), 267 (10), 249 (10), 183 (12), 169 (60), 157 (18), 128 (17), 115 (23), 95 (30), 83 (100), 77 (36).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BrOSe}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 421.9784; found: 421.9794.

**Methyl *threo*-3-(2-(4-methylenetetrahydrofuran-2-yl)-2-(phenylselenanyl)ethyl)benzoate (144i)**



The title compound was prepared using diphenyl diselenide (78 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and methyl (*Z*)-3-(5-(hydroxymethyl)hexa-2,5-dienyl)benzoate (**138h**, 123 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 5.41 F have passed. The product **144i** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  30:1) as yellow oil (117 mg, 0.29 mmol, 58%, 41% c.e.).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.86 (dd,  $J$  = 7.4, 6.1 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.44 – 7.28 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 – 7.14 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.06 – 4.96 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.96 – 4.83 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.48 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 4.27 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 4.18 – 4.01 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 3.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.46 (td,  $J$  = 8.1, 3.4 Hz, 1H,  $\text{CHSePh}$ ), 3.29 (dd,  $J$  = 14.1, 7.1 Hz, 1H,  $\text{ArCH}$ ), 3.07 (dd,  $J$  = 14.1, 8.2 Hz, 1H,  $\text{ArCH}$ ), 2.77 (dd,  $J$  = 16.7, 8.3 Hz, 1H,  $\text{CCHCH}$ ), 2.58 (dd,  $J$  = 15.5, 5.9 Hz, 1H,  $\text{CCHCH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.3 (C=O), 147.8 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 140.3 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 134.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.4 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 104.7 ( $\text{CH}_2$ , olef), 80.7 (CCH<sub>2</sub>O), 71.9 ( $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 52.4 ( $\text{CHSePh}$ ), 52.2 ( $\text{CH}_3$ ), 39.6 (CCH<sub>2</sub>CH), 36.9 ( $\text{ArCH}_2$ ) ppm.

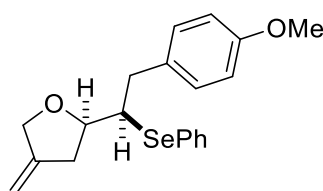
**$^{77}\text{Se}$  NMR** (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  338.5 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3060 (w), 2949 (w), 2849 (w), 1720 (s), 1582 (w), 1475 (w), 1437 (w), 1281 (s), 1200 (m), 1105 (w), 1031 (w), 993 (w), 886 (w), 734 (s), 694 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 402 ( $[\text{M}]^+$ , 14), 314 (19), 244 (57), 228 (26), 213 (100), 175 (12), 169 (20), 163 (58), 149 (57), 129 (38), 115 (30), 95 (28), 82 (59), 77 (40).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Se}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 402.0734; found: 402.0739.

***threo*-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-1-(phenylselanyl)ethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (144j)**



The title compound was prepared using diphenyl diselenide (78 mg 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and (*Z*)-6-(4-methoxyphenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138j**, 109 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.18 F have passed. The product **144j** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 30:1) as slight yellow oil (127 mg, 0.34 mmol, 68%, 62% c.e.).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.47 – 7.42 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.25 – 7.19 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.12 – 7.06 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.84 – 6.78 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.96 (p,  $J$  = 2.2 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.93 (p,  $J$  = 2.2 Hz,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.47 (d,  $J$  = 12.9 Hz, 1H, CCHO), 4.25 (dd,  $J$  = 13.0, 1.5 Hz, 1H, CCHO), 4.09 (ddd,  $J$  = 9.3, 6.4, 3.3 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 3.78 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.41 (td,  $J$  = 7.6, 3.3 Hz, 1H,  $\text{CHSePh}$ ), 3.18 (dd,  $J$  = 14.2, 7.8 Hz, 1H,  $\text{ArCH}$ ), 2.99 (dd,  $J$  = 14.2, 7.6 Hz, 1H,  $\text{ArCH}$ ), 2.75 (ddd,  $J$  = 15.3, 8.9, 2.1 Hz, 1H, CCHCH), 2.61 – 2.50 (m, 1H, CCHCH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.3 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 148.0 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 134.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.0 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 130.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 113.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 104.5 ( $\text{CH}_2$ , olef), 80.4



(CCH<sub>2</sub>O), 71.9 (CH<sub>2</sub>CHO), 55.4 (OCH<sub>3</sub>), 53.0 (CHSePh), 39.0 (CCH<sub>2</sub>CH), 37.0 (ArCH<sub>2</sub>) ppm.

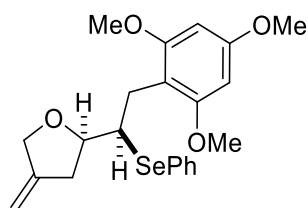
<sup>77</sup>Se NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 340.1 ppm.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3066 (w), 2997 (w), 2941 (w), 2837 (w), 1670 (w), 1609 (w), 1579 (w), 1509 (s), 1437 (w), 1361 (w), 1300 (w), 1243 (s), 1175 (w), 1034 (s), 956 (w), 888 (w), 822 (m), 740 (m), 691 (w), 528 (w), 468 (w), 408 (w) cm<sup>-1</sup>.

MS (EI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 374 ([M]<sup>+</sup>, 4), 216 (13), 147 (95), 121 (100), 115 (29), 91 (48), 78 (33), 77 (34), 51 (19), 39 (21).

HRMS (EI<sup>+</sup>):  $m/z$  calculated for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Se ([M]<sup>+</sup>): 374.0785; found: 374.0787.

***threo*-4-Methylene-2-(1-(phenylselanyl)-2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)ethyl)tetrahydrofuran (144k)**



The title compound was prepared using diphenyl diselenide (78 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and (*Z*)-2-methylene-6-(2,4,6-trimethoxyphenyl)hex-4-en-1-ol (**138l**, 139 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 4.85 F have passed. The product **144k** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 3:1→1:1) as yellow oil (91 mg, 0.21 mmol, 42%, 17% c.e.).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.51 – 7.39 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.21 – 7.08 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 6.00 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 4.89 – 4.82 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.83 – 4.76 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.38 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 1H, CCHO), 4.14 (dd,  $J$  = 13.0, 1.6 Hz, 1H, CCHO), 3.95 (ddd,  $J$  = 9.4, 6.3, 3.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 3.72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.65 (s, 6H, 2x OCH<sub>3</sub>), 3.55 (ddd,  $J$  = 8.6, 7.0, 3.5 Hz, 1H, CHSePh), 3.18 (ddd,  $J$  = 18.4, 17.3, 9.3 Hz, 1H, ArCH), 3.08 – 2.95 (m, 1H, ArCH), 2.70 – 2.53 (m, 1H, CCHCH), 2.42 (dd,  $J$  = 15.7, 6.1 Hz, 1H, CCHCH) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.9 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 159.4 (2x  $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 148.7 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , olef), 134.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 131.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 109.3 ( $\text{CH}_2$ , olef), 104.0 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 90.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 81.1 ( $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 71.8 ( $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 55.6 (2x  $\text{OCH}_3$ ), 55.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 50.6 ( $\text{CHSePh}$ ), 37.3 ( $\text{CCH}_2\text{CH}_2$ ), 27.5 ( $\text{ArCH}_2$ ) ppm.

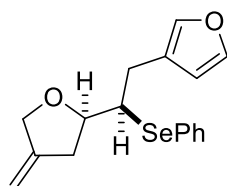
**$^{77}\text{Se}$  NMR** (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  345.4 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3070 (w), 2928 (w), 2841 (w), 1597 (s), 1495 (w), 1459 (m), 1422 (w), 1261 (w), 1198 (m), 1149 (s), 1117 (s), 1053 (s), 1031 (s), 949 (w), 884 (w), 804 (s), 738 (m), 692 (w), 664 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 434 ( $[\text{M}]^+$ , 1), 276 (11), 207 (26), 181 (100), 168 (85), 151 (9), 139 (20), 121 (18), 91 (12), 77 (13).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Se}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 434.0996; found: 434.1013.

***threo*-3-(2-(4-Methylenetetrahydrofuran-2-yl)-2-(phenylselanyl)ethyl)furan (144l)**



The title compound was prepared using diphenyl diselenide (78 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and (*Z*)-6-(furan-2-yl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138n**, 89 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.51 F have passed. The product **144l** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 10:1) as yellow oil (150 mg, 0.45 mmol, 90%, 72% c.e.).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.52 (dd,  $J$  = 7.2, 1.9 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Furan}}$ ), 7.37 – 7.31 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.31 – 7.22 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.27 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{Furan}}$ ), 5.03 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.93 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.47 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 4.27 (d,  $J$  = 13.1 Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 4.19 – 4.11 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 3.38 (td,  $J$  = 7.3, 3.8 Hz, 1H,  $\text{CHSePh}$ ), 3.06 (dd,  $J$  = 14.9, 7.0 Hz, 1H,  $\text{ArCH}$ ), 2.88 (dd,  $J$  = 14.9, 7.5 Hz, 1H,  $\text{ArCH}$ ), 2.78 – 2.69 (m, 1H,  $\text{CCHCH}$ ), 2.63 (dd,  $J$  = 15.8, 6.3 Hz, 1H,  $\text{CCHCH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.8 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 142.9 ( $\text{CH}_{\text{Furan}}$ ), 140.3 ( $\text{CH}_{\text{Furan}}$ ), 134.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.9 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.7 ( $\text{C}_{\text{q, Furan}}$ ), 111.4 ( $\text{CH}_{\text{Furan}}$ ), 104.7 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 80.8 ( $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 71.8 ( $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 51.2 ( $\text{CHSePh}$ ), 36.9 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 28.9 ( $\text{ArCH}_2$ ) ppm.

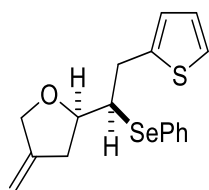
**$^{77}\text{Se}$  NMR** (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  344.1 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3070 (w), 2914 (w), 2847 (w), 1725 (w), 1576 (w), 1474 (w), 1433 (w), 1161 (w), 1061 (m), 1025 (s), 845 (m), 785 (m), 735 (s), 690 (m), 597 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 334 ( $[\text{M}]^+$ , 15), 314 (10), 234 (7), 177 (42), 157 (26), 131 (19), 119 (12), 109 (21), 91 (41), 81 (100), 77 (49).

**HRMS** (EI+):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Se}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 334.0472; found: 334.0473.

***threo*-4-Methylene-2-(1-(phenylselanyl)-2-(thiophen-2-yl)ethyl)tetrahydrofuran (144m)**



The title compound was prepared using diphenyl diselenide (78 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and (*Z*)-2-methylene-6-(thiophen-2-yl)hex-4-en-1-ol (**138o**, 97 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 4.59 F have passed. The product **144m** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:1 $\rightarrow$ 30:1) as yellow oil (108 mg, 0.31 mmol, 62%, 27% c.e.).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz, )  $\delta$  7.58 – 7.41 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.23 (dd,  $J$  = 5.6, 2.5 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.13 (dt,  $J$  = 4.3, 2.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.05 – 6.84 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{thiophen}}$ ), 6.16 – 5.96 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{thiophen}}$ ), 5.01 (dt,  $J$  = 4.4, 2.1 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.97 – 4.86 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.59 – 4.37 (m, 2H,  $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 4.37 – 4.18 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 4.13 (ddd,  $J$  = 9.2, 6.4, 3.2 Hz, 1H,  $\text{CHSePh}$ ), 3.42 (dd,  $J$  = 11.4, 5.7 Hz, 1H,  $\text{ArCH}$ ), 3.25 (dd,  $J$  = 17.4, 9.3 Hz, 1H,  $\text{ArCH}$ ), 2.83 – 2.64 (m, 1H,  $\text{CCHCH}$ ), 2.53 – 2.34 (m, 1H,  $\text{CCHCH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.8 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 142.4 ( $\text{C}_{\text{q, Thiophen}}$ ), 141.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 134.5 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.1 ( $\text{CH}_{\text{Thiophen}}$ ), 124.6 ( $\text{CH}_{\text{Thiophen}}$ ), 124.0 ( $\text{CH}_{\text{Thiophen}}$ ), 104.7 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 80.0 ( $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 71.0 ( $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 39.4 ( $\text{CHSePh}$ ), 37.0 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 34.0 ( $\text{ArCH}_2$ ) ppm.

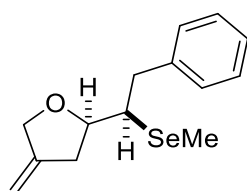
**$^{77}\text{Se}$  NMR** (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  343.7 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3075 (w), 2908 (w), 2843 (w), 1725 (w), 1689 (w), 1431 (w), 1040 (s), 955 (m), 885 (m), 848 (w), 738 (w), 692 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+):  $m/z$  = 350 ( $[\text{M}]^+$ , 1), 192 (92), 164 (14), 149 (15), 137 (76), 123 (80), 110 (45), 97 (59), 82 (87), 54 (100).

**HRMS** (EI+):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OSSe}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 350.0244; found: 350.0241.

***threo*-4-Methylene-2-(1-(methylselanyl)-2-phenylethyl)tetrahydrofuran (146a)**



The title compound was prepared using dimethyl diselenide (47 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and (*Z*)-2-methylene-6-phenylhex-4-en-1-ol (**138e**, 94 mg 0.50 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 4.48 F have passed. The product **146a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:1) as yellow oil (39 mg, 0.14 mmol, 28%, 13% c.e.).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.34 – 7.18 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.96 (p,  $J$  = 2.3 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.89 (p,  $J$  = 2.1 Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.51 – 4.36 (m, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 4.31 – 4.18 (m, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 4.14 – 4.01 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 3.29 – 3.11 (m, 1H,  $\text{CHSeMe}$ ), 3.07 – 2.90 (m, 2H,  $\text{ArCH}_2$ ), 2.72 – 2.48 (m, 2H,  $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 1.85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

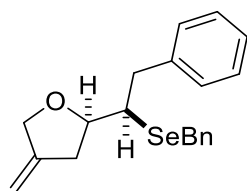
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.0 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ,  $\text{olef}$ ), 140.1 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ , q), 129.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 104.4 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{olef}$ ), 81.6 ( $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 71.8 ( $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 48.3 ( $\text{CHSeMe}$ ), 39.6 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 37.1 ( $\text{ArCH}_2$ ), 4.3 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{77}\text{Se}$  NMR** (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  118.2 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3071 (w), 3026 (w), 2991 (w), 2920 (w), 2845 (w), 1667 (w), 1494 (w), 1428 (w), 1039 (s), 884 (s), 748 (m), 699 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 282 ( $[\text{M}]^+$ , 1), 188 (4), 170 (30), 155 (63), 142 (37), 129 (100), 115 (92), 104 (20), 91 (90), 77 (20), 65 (12).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{OSe}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 282.0523; found: 282.0544.

**threo-2-(1-(Benzylselanyl)-2-phenylethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (146b)**

The title compound was prepared using dibenzyl diselenide (85 mg, 0.25 mmol, 0.5 eq), tetraethylammonium bromide (11 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq) and (*Z*)-2-methylene-6-phenylhex-4-en-1-ol (**138e**, 94 mg 0.50 mmol, 1.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.99 F have passed. The product **146b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 40:1) as yellow oil (61 mg, 0.17 mmol, 34%, 23% c.e.).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.36 – 6.95 (m, 10H, CH<sub>Ar</sub>), 4.84 (p, *J* = 2.3 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.80 (p, *J* = 2.1 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.42 – 4.28 (m, 1H, CCHO), 4.20 – 4.08 (m, 1H, CCHO), 3.95 (ddd, *J* = 9.1, 6.4, 3.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 3.53 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H, CHSeBn), 3.40 (d, *J* = 11.8 Hz, 1H, ArCH), 3.14 (dd, *J* = 13.0, 6.2 Hz, 1H, ArCH), 2.99 – 2.77 (m, 2H, SeCH<sub>2</sub>Ar), 2.50 – 2.37 (m, 1H, CCH<sub>2</sub>CH), 2.37 – 2.24 (m, 1H, CCH<sub>2</sub>CH) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 147.9 (C<sub>q</sub>, olef), 140.0 (C<sub>Ar</sub>, q), 139.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 129.4 (CH<sub>Ar</sub>), 129.0 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 126.6 (CH<sub>Ar</sub>), 126.3 (CH<sub>Ar</sub>), 104.2 (CH<sub>2</sub>, olef), 81.4 (CCH<sub>2</sub>O), 71.7 (CH<sub>2</sub>CHO), 47.4 (CHSeBn), 40.5 (CCH<sub>2</sub>CH), 36.8 (ArCH<sub>2</sub>), 27.5 (SeCH<sub>2</sub>Ar) ppm.

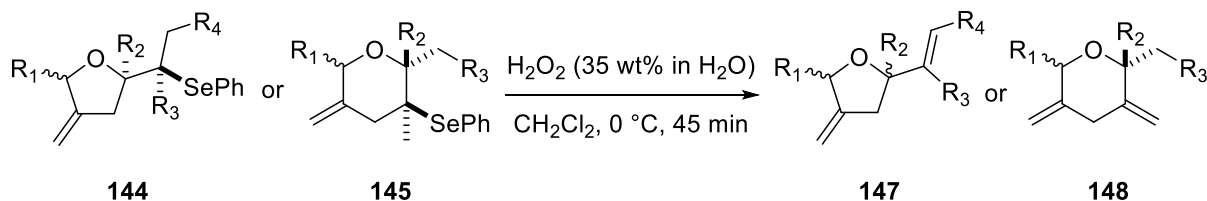
**<sup>77</sup>Se NMR** (95 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 295.1 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3062 (w), 3026 (w), 2914 (w), 2845 (w), 1493 (w), 1450 (w), 1429 (w), 1035 (br, m), 884 (m), 751 (s), 695 (s) cm<sup>-1</sup>.

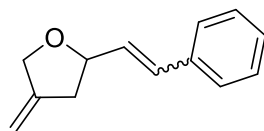
**MS** (EI+) *m/z* = 358 ([M]<sup>+</sup>, 1), 267 (20), 200 (32), 188 (2), 171 (35), 155 (43), 142 (15), 129 (51), 115 (59), 104 (64), 91 (100), 77 (89), 55 (50).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>OSe ([M]<sup>+</sup>): 358.0836; found: 358.07385.

## 6.3.3.6. Oxidative Elimination of Phenylselenenylethers



Using a modified procedure<sup>[123]</sup>, the phenylselenenylethers **144/145** (1.0 eq) were dissolved in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) and cooled to 0 °C. Hydrogen peroxide solution (35 wt%, in  $\text{H}_2\text{O}$ , 3.0 eq) was added and the mixture was stirred at 0 °C for 3 h. After completion, dest.  $\text{H}_2\text{O}$  was added, the aqueous phase was separated and washed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x 15 mL). The combined organic phases were dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ ) to give a mixture of isomers **147/148**. The *E/Z*- and *cis/trans* ratios were determined by integration of suitable base line separated  $^1\text{H}$  NMR signals and GC-analysis.

**(*E*)-4-Methylene-2-styryltetrahydrofuran (147a)**

The title compound was prepared using *threo*-4-methylene-2-(2-phenyl-1-(phenylselanyl)ethyl)tetrahydrofuran (**144g**, 78 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq), hydrogen peroxide solution (60.0  $\mu\text{L}$ , 0.69 mmol, 3.0 eq) and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). The product **147a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:1→30:1) as slight yellow oil (39 mg, 0.21 mmol, 91%, *E/Z* ratio 78:22).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.50 – 7.35 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.35 – 7.14 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.59 (dd,  $J = 19.2, 16.1$  Hz, 1H, *E/Z*- $\text{ArCH}_{\text{olef}}$ ), 6.23 (ddd,  $J = 15.9, 6.6, 3.7$  Hz, 1H, *E/Z*- $\text{ArCH}_{\text{olef}}$ ), 5.02 (p,  $J = 2.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.94 (p,  $J = 2.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.57 (dtd,  $J = 7.8, 6.5, 1.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 4.47 (d,  $J = 13.1$  Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 4.32 (dq,  $J = 13.1, 2.2, 1.1$  Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 2.85 – 2.70 (m, 1H,  $\text{CCHCH}$ ), 2.52 – 2.38 (m, 1H,  $\text{CCHCH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.0 (*E*- $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 147.7 (*Z*- $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 136.8 (*E*- $\text{ArCH}_{\text{olef}}$ ), 135.7 (*Z*- $\text{ArCH}_{\text{olef}}$ ), 131.8 (*Z*- $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 131.6 (*E*- $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 130.4 (*E*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.2 (*Z*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.4 (*Z*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 (*E*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 (*Z*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 (*E*- $\text{ArCHCH}_{\text{olef}}$ ), 126.7 (*E*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.7 (*Z*-

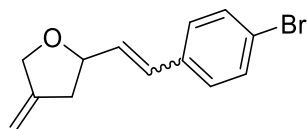
ArCHCH<sub>olef</sub>), 104.8 (Z-CH<sub>2</sub>,<sub>olef</sub>), 104.6 (E-CH<sub>2</sub>,<sub>olef</sub>), 80.3 (E-CH<sub>2</sub>CHO), 80.1 (Z-CH<sub>2</sub>CHO), 71.1 (2C, E/Z- CCH<sub>2</sub>O), 39.5 (E-CCH<sub>2</sub>CH), 39.4 (Z-CCH<sub>2</sub>CH) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3076 (w), 3027 (w), 2989 (w), 2909 (w), 2846 (w), 1779 (w), 1665 (w), 1490 (w), 1428 (w), 1367 (w), 1324 (w), 1167 (w), 1040 (s), 966 (s), 885 (m), 747 (m), 694 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 186 ([M]<sup>+</sup>, 59), 168 (14), 153 (12), 142 (21), 131 (55), 115 (45), 103 (27), 91 (46), 82 (91), 77 (34), 65 (16), 54 (100).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  calculated for C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O ([M]<sup>+</sup>): 186.1045; found: 186.1047.

**(E)-2-(4-Bromostyryl)-4-methylenetetrahydrofuran (147b)**



The title compound was prepared using *threo*-2-(2-(4-bromophenyl)-1-(phenylselanyl)ethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (**144h**, 161 mg, 0.38 mmol, 1.0 eq), hydrogen peroxide solution (100  $\mu$ L, 1.14 mmol, 3.0 eq) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL). The product **147b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 50:1→30:1) as colorless oil (92 mg, 0.35 mmol, 92%, *E/Z* ratio 95:5).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.59 – 7.42 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.33 – 7.26 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.75 – 6.52 (m, 1H, ArCH<sub>olef</sub>), 6.26 (ddd,  $J$  = 15.9, 6.4, 3.2 Hz, 1H, ArCHCH<sub>olef</sub>), 5.06 (p,  $J$  = 2.2 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.98 (p,  $J$  = 2.3 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.60 (dddd,  $J$  = 12.9, 7.8, 6.1, 2.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 4.50 (dt,  $J$  = 13.0, 2.3 Hz, 1H, CCHO), 4.43 – 4.29 (m, 1H, CCHO), 2.81 (ddq,  $J$  = 15.3, 6.4, 1.7 Hz, 1H, CCHCH), 2.47 (ddt,  $J$  = 15.3, 7.8, 2.3 Hz, 1H, CCHCH) ppm.

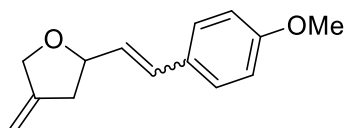
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  147.7 (C<sub>q</sub>,<sub>olef</sub>), 135.7 (C<sub>Ar</sub>,<sub>q</sub>), 131.8 (CH<sub>Ar</sub>), 130.4 (ArCH<sub>olef</sub>), 130.2 (ArCHCH<sub>olef</sub>), 128.2 (CH<sub>Ar</sub>), 121.7 (C<sub>Ar</sub>,<sub>q</sub>), 104.8 (CH<sub>2</sub>,<sub>olef</sub>), 80.1 (CH<sub>2</sub>CHO), 71.1 (CCH<sub>2</sub>O), 39.4 (CCH<sub>2</sub>CH) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3076 (w), 2910 (w), 2846 (w), 1664 (w), 1486 (m), 1042 (s), 1010 (w), 967 (s), 887 (m), 885 (w), 802 (m), 735 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 264 ( $[M]^+$ , 2), 209 (7), 186 (19), 168 (15), 156 (7), 141 (8), 131 (23), 115 (17), 103 (13), 91 (16), 82 (100), 77 (18), 54 (86).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  calculated for  $C_{13}H_{13}BrO$  ( $[M]^+$ ): 264.0150; found: 264.0170.

**(*E*)-2-(4-Methoxystyryl)-4-methylenetetrahydrofuran (147c)**



The title compound was prepared using *threo*-2-(2-(4-methoxyphenyl)-1-(phenylselanyl)ethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (**144j**, 70 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq), hydrogen peroxide solution (50.0  $\mu$ L, 0.56 mmol, 3.0 eq) and  $CH_2Cl_2$  (5.0 mL). The product **147c** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $Et_2O$  50:1 $\rightarrow$ 40:1 $\rightarrow$ 25:1) as slight yellow oil (19 mg, 0.09 mmol, 47%, *E/Z* > 99:1).

**$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.37 – 7.29 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 6.88 – 6.81 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 6.57 (d,  $J$  = 15.9 Hz, 1H,  $ArCH_{olef}$ ), 6.10 (dd,  $J$  = 15.9, 6.9 Hz, 1H,  $ArCHCH_{olef}$ ), 5.02 (dt,  $J$  = 4.2, 2.0 Hz, 1H,  $CH_{olef}$ ), 4.94 (dt,  $J$  = 4.2, 2.0 Hz, 1H,  $CH_{olef}$ ), 4.54 (dd,  $J$  = 14.1, 7.4 Hz, 1H,  $CCHO$ ), 4.46 (d,  $J$  = 13.1 Hz, 1H,  $CCHO$ ), 4.31 (ddd,  $J$  = 13.1, 2.3, 0.8 Hz, 1H,  $CH_2CHO$ ), 3.80 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.81 – 2.72 (m, 1H,  $CCHCH$ ), 2.51 – 2.40 (m, 1H,  $CCHCH$ ) ppm.

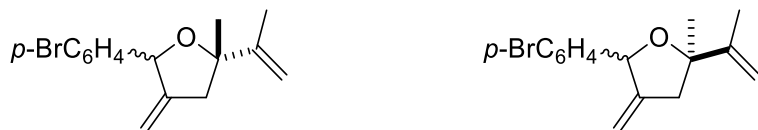
**$^{13}C$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  159.5 ( $C_{Ar}$ , q), 148.1 ( $C_{q, olef}$ ), 131.4 ( $ArCH_{olef}$ ), 129.5 ( $C_{Ar}$ , q), 127.9 ( $CH_{Ar}$ ), 127.1 ( $ArCHCH_{olef}$ ), 114.1 ( $CH_{Ar}$ ), 104.5 ( $CH_2, olef$ ), 80.6 ( $CH_2CHO$ ), 71.0 ( $CCH_2O$ ), 55.4 ( $OCH_3$ ), 39.5 ( $CCH_2CH$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2912 (w, br), 2839 (w), 1724 (w), 1686 (w), 1605 (m), 1510 (m), 1459 (w), 1302 (w), 1246 (s), 1172 (m), 1032 (s), 966 (m), 888 (m), 839 (m), 810 (m), 729 (s), 526 (m)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI<sup>+</sup>):  $m/z$  = 216 ( $[M]^+$ , 16), 136 (69), 135 (100), 121 (25), 92 (26), 77 (55), 63 (29), 54 (25), 39 (35).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  calculated for  $C_{14}H_{16}O_2$  ( $[M]^+$ ): 216.1150; found: 216.1146.



**5-(4-Bromophenyl)-2-methyl-4-methylene-2-(prop-1-en-2-yl)tetrahydrofuran (147d/147d')**


The title compound was prepared using 5-(4-bromophenyl)-2-methyl-4-methylene-2-(2-(phenylselanyl)propan-2-yl)tetrahydrofuran (**144f**, 51 mg, 0.11 mmol, 1.0 eq), hydrogen peroxide solution (30.0  $\mu$ L, 0.33 mmol, 3.0 eq) and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5.0 mL). The products **147d/147d'** were obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  100:1) as yellow oil (32 mg, 0.11 mmol, 99%, **147d**:**147d'** = 5:1).

**NMR-data of the major isomer (xxa):**

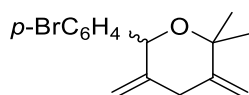
**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.50 – 7.44 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.28 – 7.23 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.20 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 5.07 (dd,  $J = 1.6, 0.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.00 – 4.96 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.91–4.87 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.64 (dd,  $J = 4.5, 1.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 2.93 (dd,  $J = 15.5, 0.8$  Hz, 1H,  $\text{CCHC}$ ), 2.55 (ddd,  $J = 15.5, 4.6, 2.5$  Hz, 1H,  $\text{CCHC}$ ), 1.81 (dd,  $J = 1.3, 0.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.1 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 147.9 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 141.2 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 131.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.7 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 110.4 ( $\text{CH}_{2, \text{olef}}$ ), 107.1 ( $\text{CH}_{2, \text{olef}}$ ), 84.9 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ), 81.8 ( $\text{CCHO}$ ), 43.5 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 26.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3028$  (w), 2953 (w), 2916 (w), 2844 (w), 1476 (w), 1401 (w), 1327 (w), 1251 (w), 1139 (w), 1093 (m), 1016 (s), 976 (s), 890 (m), 838 (m), 716 (s), 602 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+):  $m/z = 292$  ( $[\text{M}]^+$ , 1), 279 (29), 277 (30), 185 (33), 183 (33), 129 (100), 128 (37), 43 (29).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrO}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 292.0463; found: 292.0474.

**6-(4-Bromophenyl)-2,2-dimethyl-3,5-dimethylenetetrahydro-2H-pyran (148)**

The title compound was prepared using 6-(4-bromophenyl)-2,2,3-trimethyl-5-methylene-3-(phenylselanyl)tetrahydro-2H-pyran (**145f**, 70 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq), hydrogen peroxide solution (40.0  $\mu$ L, 0.36 mmol, 3.0 eq) and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL). The product **148** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:1 $\rightarrow$ 40:1) as yellow oil (47 mg, 0.16 mmol, 99%).

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.48 – 7.43 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.26 – 7.22 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5.34 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 5.10 (dd,  $J = 1.6, 0.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 5.04 (dd,  $J = 4.1, 2.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.84 (p,  $J = 1.5$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.76 (dt,  $J = 2.9, 1.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 2.75 (ddd,  $J = 15.4, 4.6, 2.2$  Hz, 1H,  $\text{CCHC}$ ), 2.59 (d,  $J = 15.4$  Hz, 1H,  $\text{CCHC}$ ), 1.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

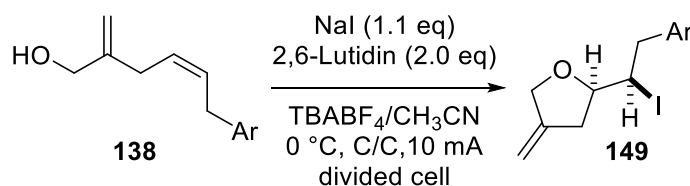
**$^{13}\text{C}$  NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.8 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 149.2 ( $\text{C}_{\text{q, olef}}$ ), 141.5 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 131.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.6 ( $\text{C}_{\text{Ar, q}}$ ), 109.5 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 107.8 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 84.5 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ), 81.5 ( $\text{CCHO}$ ), 43.9 ( $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 24.7 ( $\text{CH}_3$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3025$  (w), 2969 (w), 2938 (w), 2854 (w), 1498 (w), 1416 (w), 1354 (w), 1277 (w), 1163 (w), 1100 (m), 1011 (s), 989 (s), 894 (m), 832 (m), 736 (s), 614 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

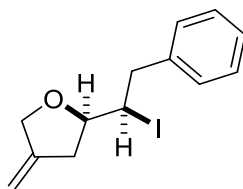
**MS** (EI<sup>+</sup>):  $m/z = 292$  ( $[\text{M}]^+$ , 1), 279 (12), 277 (12), 185 (16), 183 (16), 129 (100), 128 (33), 109 (18), 77 (12), 69 (21), 67 (13), 43 (16), 41 (21).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrO}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 292.0463; found: 292.0465.

## 6.3.3.7. Electrochemical Iodoetherification of 1,4-Dienols



A H-type divided cell (4G glass filter) was equipped with a carbon fiber anode and carbon fiber cathode. Each chamber was charged with 10 mL TBABF<sub>4</sub> solution (0.3 M in CH<sub>3</sub>CN) and 2,6-lutidine (2.0 eq). The anodic chamber was charged with the 1,4-dienol **138** (1.0 eq) and sodium iodide (1.1 eq). Constant current electrolysis (10 mA) was carried out at 0 °C until completion was detected by TLC and GC–MS analysis. Then, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution (10 wt% in H<sub>2</sub>O, 15 mL) was added to both chambers, the mixture was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 15 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The product **149** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O).

*threo*-2-(1-Iodo-2-phenylethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (**149a**)

The title compound was prepared using (*Z*)-2-methylene-6-phenylhex-4-en-1-ol (**138e**, 94 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), sodium iodide (82 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) and 2,6-lutidine (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.56 F have passed. The product **149a** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 50:1) as colorless oil (138 mg, 0.44 mmol, 87%, 68% c.e.).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.41 – 7.26 (m, 3H, CH<sub>Ar</sub>), 7.26 – 7.15 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 4.96 (ddt, *J* = 18.1, 4.5, 2.1 Hz, 2H, CH<sub>2, olef</sub>), 4.55 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H, CCHO), 4.32 (ddd, *J* = 8.8, 6.5, 3.9 Hz, 2H, CCHO u. CH<sub>2</sub>CHO), 3.80 – 3.54 (m, 1H, ICH), 3.37 (dd, *J* = 14.2, 6.4 Hz, 1H, ArCH), 3.24 (dd, *J* = 14.3, 8.9 Hz, 1H, ArCH), 2.76 – 2.61 (m, 1H, CCHCH), 2.61 – 2.42 (m, 1H, CCHCH) ppm.

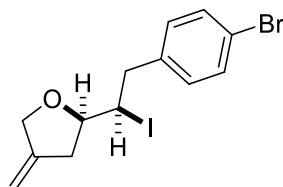
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.0 ( $C_{\text{q, olef}}$ ), 139.7 ( $C_{\text{Ar, q}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 105.1 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 80.9 ( $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 72.1 ( $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 43.3 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 41.1 ( $\text{ICH}$ ), 38.7 ( $\text{ArCH}_2$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3078 (w), 3027 (w), 2990 (w), 2907 (w), 2835 (w), 1668 (w), 1494 (w), 1429 (w), 1338, 1052 (m), 1032 (m), 886 (m), 745 (m), 697 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 314 ( $[\text{M}]^+$ , 1), 187 (45), 169 (21), 159 (6), 145 (12), 129 (11), 109 (14), 91 (100), 83 (40), 55 (27).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{IO}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 314.0168; found: 314.0172.

***threo*-2-(2-(4-Bromophenyl)-1-iodoethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (149b)**



The title compound was prepared using (*Z*)-6-(4-bromophenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138f**, 134 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), sodium iodide (82 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) and 2,6-lutidine (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.0 eq). The mixture was electrolyzed until 3.01 F have passed. The product **149b** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:1) as colorless oil (118 mg, 0.30 mmol, 60%, 40% c.e.).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.37 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.03 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.93 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.87 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{olef}}$ ), 4.47 (d,  $J$  = 13.0 Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 4.26 (d,  $J$  = 12.9 Hz, 1H,  $\text{CCHO}$ ), 4.23 – 4.13 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 3.66 – 3.52 (m, 1H,  $\text{ICH}$ ), 3.24 (dd,  $J$  = 14.4, 6.1 Hz, 1H,  $\text{ArCH}$ ), 3.10 (dd,  $J$  = 14.3, 9.2 Hz, 1H,  $\text{ArCH}$ ), 2.62 (dd,  $J$  = 15.9, 6.5 Hz, 1H,  $\text{CCHCH}$ ), 2.45 (dd,  $J$  = 15.8, 8.5 Hz, 1H,  $\text{CCHCH}$ ) ppm.

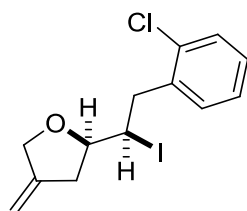
**$^{13}\text{C}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.8 ( $C_{\text{q, olef}}$ ), 138.7 ( $C_{\text{Ar, q}}$ ), 131.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 120.9 ( $C_{\text{Ar, q}}$ ), 105.2 ( $\text{CH}_2, \text{olef}$ ), 80.9 ( $\text{CH}_2\text{CHO}$ ), 72.2 ( $\text{CCH}_2\text{O}$ ), 42.5 ( $\text{CCH}_2\text{CH}$ ), 40.4 ( $\text{ICH}$ ), 38.6 ( $\text{ArCH}_2$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3078 (w), 2914 (w), 2845 (w), 1486 (w), 1430 (m), 1310 (w), 1244 (w), 1062 (s), 1009 (s), 887 (s), 832 (m), 798 (s), 723 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 394 ( $[M]^+$ , 1), 265 (31), 247 (10), 223 (5), 169 (100), 144 (8), 129 (10), 109 (12), 90 (13), 83 (77), 77 (11), 55 (33).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_{13}H_{14}BrIO$  ( $[M]^+$ ): 391.9273; found: 391.9260.

***threo*-2-(2-(2-Chlorophenyl)-1-iodoethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (149c)**



The title compound was prepared using (*Z*)-6-(2-chlorophenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138g**, 111 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), sodium iodide (82 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) and 2,6-lutidine (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.81 F have passed. The product **149c** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 30:1) as colorless oil (69 mg, 0.20 mmol, 40%, 29% c.e.).

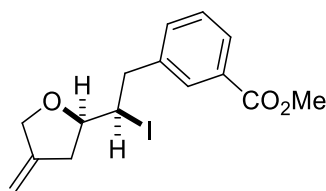
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, )  $\delta$  7.37 – 7.20 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 7.18 – 7.03 (m, 2H,  $CH_{Ar}$ ), 4.93 (dt,  $J$  = 4.4, 2.3 Hz, 1H,  $CH_{olef}$ ), 4.90 – 4.82 (m, 1H,  $CH_{olef}$ ), 4.57 – 4.36 (m, 2H,  $CCHO$  u.  $CH_2CHO$ ), 4.35 – 4.17 (m, 1H,  $CCHO$ ), 3.53 (ddd,  $J$  = 8.3, 6.7, 4.0 Hz, 1H,  $ICH$ ), 3.40 (dd,  $J$  = 14.2, 6.2 Hz, 1H,  $ArCH$ ), 3.30 (dd,  $J$  = 14.2, 8.9 Hz, 1H,  $ArCH$ ), 2.72 – 2.55 (m, 1H,  $CCHCH$ ), 2.55 – 2.41 (m, 1H,  $CCHCH$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  146.9 ( $C_{q, olef}$ ), 137.0 ( $C_{Ar, q}$ ), 134.1 ( $C_{Ar, q}$ ), 132.0 ( $CH_{Ar}$ ), 129.7 ( $CH_{Ar}$ ), 128.5 ( $CH_{Ar}$ ), 126.7 ( $CH_{Ar}$ ), 105.0 ( $CH_2, olef$ ), 81.0 ( $CH_2CHO$ ), 71.9 ( $CCH_2O$ ), 41.4 ( $CCH_2CH$ ), 38.8 ( $ArCH_2$ ), 38.7 ( $ICH$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3070 (w), 2944 (w), 2841 (w), 1473 (w), 1436 (w), 1041 (s), 888 (m), 750 (s), 681 (w)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI+)  $m/z$  = 348 ( $[M]^+$ , 1), 221 (20), 125 (40), 97 (100), 83 (17), 69 (24), 55 (16).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for  $C_{13}H_{14}ClIO$  ( $[M]^+$ ): 347.9978; found: 347.9765.

**Methyl *threo*-3-(2-iodo-2-(4-methylenetetrahydrofuran-2-yl)ethyl)benzoate (149d)**

The title compound was prepared using methyl (*Z*)-3-(5-(hydroxymethyl)hexa-2,5-dienyl)benzoate (**138h**, 123 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), sodium iodide (82 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) and 2,6-lutidine (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.0 eq). The mixture was electrolyzed until 4.33 F have passed. The product **149d** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 25:1) as orange oil (125 mg, 0.34 mmol, 68%, 31% c.e.).

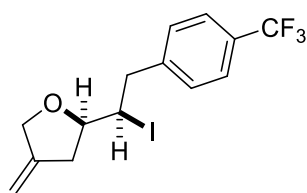
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.94 (dt, *J* = 7.0, 1.8 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.90 (s, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.47 – 7.35 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.04 – 4.98 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.94 (dt, *J* = 4.4, 2.1 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.55 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H, CCHO), 4.40 – 4.27 (m, 2H, CCHO u. CH<sub>2</sub>CHO), 3.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.70 (ddd, *J* = 8.2, 6.7, 3.8 Hz, 1H, ICH), 3.40 (dd, *J* = 14.4, 5.9 Hz, 1H, ArCH), 3.26 (dd, *J* = 14.4, 9.4 Hz, 1H, ArCH), 2.76 – 2.65 (m, 1H, CCHCH), 2.60 – 2.47 (m, 1H, CCHCH) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 167.1 (C=O), 146.9 (C<sub>q</sub>, olef), 140.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 133.9 (CH<sub>Ar</sub>), 130.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 130.2 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 105.2 (CH<sub>2</sub>, olef), 81.1 (CH<sub>2</sub>CHO), 72.2 (CCH<sub>2</sub>O), 52.3 (CH<sub>3</sub>), 42.8 (CCH<sub>2</sub>CH), 40.5 (ICH), 38.6 (ArCH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2950 (w), 2901 (w), 2849 (w), 1719 (s), 1436 (w), 1281 (s), 1199 (s), 1103 (m), 1037 (m), 991 (m), 885 (m), 803 (w), 749 (s), 701 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 372 ([M]<sup>+</sup>, 1), 245 (16), 227 (5), 213 (100), 163 (11), 149 (41), 131 (11), 115 (7), 95 (11), 83 (39), 55 (13).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>IO<sub>3</sub> ([M]<sup>+</sup>): 372.0222; found: 372.0217.

***threo*-2-(1-Iodo-2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)ethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (149e)**

The title compound was prepared using (*Z*)-2-methylene-6-(4-(trifluoromethyl)phenyl)hex-4-en-1-ol (**138i**, 128 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), sodium iodide (82 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) and 2,6-lutidine (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.0 eq). The mixture was electrolyzed until 5.00 F have passed. The product **149e** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 50:1) as orange oil (86 mg, 0.23 mmol, 46%, 18% c.e.).

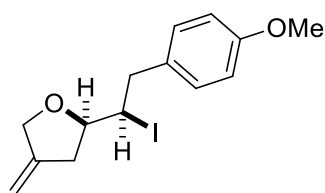
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.57 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 7.34 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.06 – 4.98 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.95 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.56 (d,  $J$  = 12.9 Hz, 1H, CCHO), 4.42 – 4.22 (m, 2H, CCHO u. CH<sub>2</sub>CHO), 3.68 (ddd,  $J$  = 8.2, 6.7, 3.6 Hz, 1H, ICH), 3.42 (dd,  $J$  = 14.3, 5.8 Hz, 1H, ArCH), 3.27 (dd,  $J$  = 14.3, 9.4 Hz, 1H, ArCH), 2.78 – 2.63 (m, 1H, CCHCH), 2.54 (ddd,  $J$  = 10.6, 7.6, 2.3 Hz, 1H, CCHCH) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  146.7 (C<sub>q, olef</sub>), 143.6 (C<sub>Ar, q</sub>), 129.5 (CH<sub>Ar</sub>), 129.4 (q,  $J$  = 32.0 Hz, C<sub>Ar, q</sub>), 124.3 (q,  $J$  = 272.6 Hz, CF<sub>3</sub>), 125.6 (q,  $J$  = 3.8 Hz, CH<sub>Ar</sub>), 105.3 (CH<sub>2, olef</sub>), 81.0 (CH<sub>2</sub>CHO), 72.2 (CCH<sub>2</sub>O), 42.7 (CCH<sub>2</sub>CH), 39.6 (ICH), 38.5 (ArCH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3079 (w), 2948 (w), 2848 (w), 1617 (w), 1424 (w), 1321 (s), 1163 (m), 1118 (s), 1061 (s), 1022 (m), 890 (w), 846 (w), 820 (w), 596 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+)  $m/z$  = 382 ([M]<sup>+</sup>, 7), 255 (100), 237 (17), 211 (11), 197 (6), 185 (11), 173 (12), 159 (56), 109 (9), 95 (11), 83 (61), 55 (21).

**HRMS** (EI+)  $m/z$  calculated for C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>IO ([M]<sup>+</sup>): 382.0041; found: 382.0035.

***threo*-2-(1-Iodo-2-(4-methoxyphenyl)ethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (149f)**

The title compound was prepared using (*Z*)-6-(4-methoxyphenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138j**, 109 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), sodium iodide (82 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) and 2,6-lutidine (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.98 F have passed. The product **149f** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 10:1) as colorless oil (117 mg, 0.34 mmol, 68%, 46% c.e.).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.17 – 7.11 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.89 – 6.82 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 5.02 – 4.96 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.96 – 4.90 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.55 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H, CCHO), 4.39 – 4.24 (m, 2H, CCHO u. CH<sub>2</sub>CHO), 3.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.65 (ddd, *J* = 8.3, 6.6, 3.8 Hz, 1H, ICH), 3.24 (ddd, *J* = 23.1, 14.4, 7.7 Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2.72 – 2.46 (m, 2H, CCH<sub>2</sub>CH) ppm.

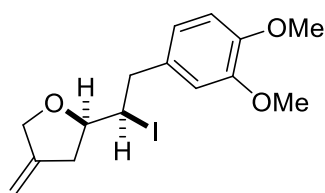
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 147.1 (C<sub>q</sub>, olef), 131.8 (C<sub>Ar</sub>, q), 130.2 (CH<sub>Ar</sub>), 114.0 (CH<sub>Ar</sub>), 105.0 (CH<sub>2</sub>, olef), 80.8 (CH<sub>2</sub>CHO), 72.1 (CCH<sub>2</sub>O), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 42.5 (CCH<sub>2</sub>CH), 42.0 (ICH), 38.8 (ArCH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2995 (w), 2951 (w), 2835 (w), 1664 (w), 1610 (w), 1510 (s), 1244 (s), 1176 (w), 1033 (s), 891 (w), 819 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 344 ([M]<sup>+</sup>, 1), 217 (18), 121 (100), 109 (12), 91 (10), 83 (13), 77 (11), 55 (14).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>IO<sub>2</sub> ([M]<sup>+</sup>): 344.0273; found: 344.0269.



***threo*-2-(2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-iodoethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (149g)**

The title compound was prepared using (*Z*)-6-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138k**, 124 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), sodium iodide (82 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) and 2,6-lutidine (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.66 F have passed. The product **149g** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 3:1) as white solid (125 mg, 0.34 mmol, 67%, 50% c.e.).

**m.p.** 83–85 °C.

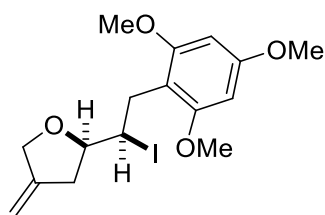
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.85 – 6.75 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 6.74 (s, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 5.01 – 4.96 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.95 – 4.90 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.54 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H, CCHO), 4.37 – 4.25 (m, 2H, CCHO u. CH<sub>2</sub>CHO), 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.64 (ddd, *J* = 8.3, 6.6, 3.7 Hz, 1H, ICH), 3.30 (dd, *J* = 14.3, 6.6 Hz, 1H, ArCH), 3.18 (dd, *J* = 14.3, 8.7 Hz, 1H, ArCH), 2.73 – 2.59 (m, 1H, CCHCH), 2.59 – 2.44 (m, 1H, CCHCH) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 149.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 148.1 (C<sub>Ar</sub>, q), 147.0 (C<sub>q</sub>, olef), 132.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 121.3 (CH<sub>Ar</sub>), 112.5 (CH<sub>Ar</sub>), 111.4 (CH<sub>Ar</sub>), 105.0 (CH<sub>2</sub>, olef), 80.7 (CH<sub>2</sub>CHO), 72.1 (CCH<sub>2</sub>O), 56.06 (OCH<sub>3</sub>), 56.01 (OCH<sub>3</sub>), 43.0 (CCH<sub>2</sub>CH), 41.6 (ICH), 38.7 (ArCH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3076 (w), 2995 (w), 2931 (w), 2837 (w), 1593 (s), 1514 (w), 1459 (m), 1336 (w), 1263 (w), 1239 (w), 1148 (m), 1029 (s), 893 (w), 808 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 374 ([M]<sup>+</sup>, 9), 246 (21), 229 (10), 151 (100), 109 (18), 109 (48).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>IO<sub>3</sub> ([M]<sup>+</sup>): 374.0379; found: 374.0394.

***threo*-2-(1-Iodo-2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)ethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (149h)**

The title compound was prepared using (*Z*)-6-(4-methoxyphenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138l**, 139 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), sodium iodide (82 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) and 2,6-lutidine (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.80 F have passed. The product **149h** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 3:1) as white solid (141 mg, 0.35 mmol, 70%).

**m.p.** 95-97 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.11 (s, 2H, CH<sub>Ar</sub>), 4.99 – 4.91 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.91 – 4.85 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.58 – 4.50 (m, 1H, CCHO), 4.48 (dd, *J* = 4.9, 3.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 4.29 (dd, *J* = 13.1, 1.5 Hz, 1H, CCHO), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 6H, 2x OCH<sub>3</sub>), 3.68 (ddd, *J* = 8.6, 6.2, 5.3 Hz, 1H, ICH), 3.35 (dd, *J* = 13.9, 8.5 Hz, 1H, ArCH), 3.15 (dd, *J* = 13.9, 6.6 Hz, 1H, ArCH), 2.73 – 2.53 (m, 1H, CCHCH), 2.53 – 2.33 (m, 1H, CCHCH) ppm.

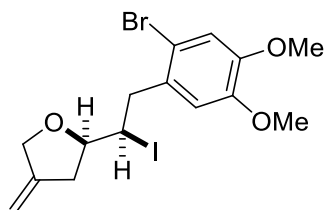
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 160.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 159.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 147.9 (C<sub>q</sub>, olef), 109.3 (CH<sub>2</sub>, olef), 104.6 (C<sub>Ar</sub>, q), 90.6 (CH<sub>Ar</sub>), 82.1 (CH<sub>2</sub>CHO), 71.6 (CCH<sub>2</sub>O), 55.8 (2C, 2x OCH<sub>3</sub>), 55.4 (OCH<sub>3</sub>), 40.1 (ICH<sub>2</sub>), 38.6 (CCH<sub>2</sub>CH), 30.8 (ArCH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2939 (w), 2878 (w), 2838 (w), 1594 (s), 1458 (m), 1420 (w), 1201 (w), 1142 (s), 1058 (m), 1031 (m), 889 (w), 815 (m), 788 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 404 ([M]<sup>+</sup>, 1), 312 (3), 277 (4), 181 (100), 168 (3), 151 (6), 136 (8), 121 (14), 109 (22).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>IO<sub>4</sub> ([M]<sup>+</sup>): 404.0485; found: 404.0476.

***threo*-2-(2-(2-Bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-1-iodoethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (149i)**



The title compound was prepared using (*Z*)-6-(2-bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138m**, 164 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), sodium iodide (82 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) and 2,6-lutidine (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.0 eq). The mixture was electrolyzed until 2.11 F have passed. The product **149i** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 3:1) as white solid (105 mg, 0.23 mmol, 46%, 44% c.e.).

**m.p.** 65-67 °C.

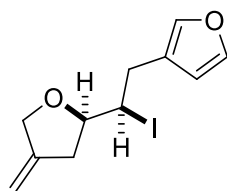
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.99 (s, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.84 (s, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 5.07 – 4.96 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.96 – 4.86 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.55 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H, CCHO), 4.48 (ddd, *J* = 8.7, 6.7, 3.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 4.32 (dd, *J* = 13.0, 1.4 Hz, 1H, CCHO), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.55 (ddd, *J* = 8.3, 6.6, 3.7 Hz, 1H, ICH), 3.38 (dd, *J* = 14.3, 6.7 Hz, 1H, ArCH), 3.30 (dd, *J* = 14.3, 8.7 Hz, 1H, ArCH), 2.75 – 2.61 (m, 1H, CCHCH), 2.61 – 2.45 (m, 1H, CCHCH) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.8 (C<sub>Ar</sub>, q), 148.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 147.0 (C<sub>q</sub>, olef), 130.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 115.7 (CH<sub>Ar</sub>), 114.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 114.5 (CH<sub>Ar</sub>), 105.1 (CH<sub>2</sub>, olef), 80.8 (CH<sub>2</sub>CHO), 72.0 (CCH<sub>2</sub>O), 56.38 (OCH<sub>3</sub>), 56.35 (OCH<sub>3</sub>), 43.6 (CCH<sub>2</sub>CH), 39.6 (ICH), 39.1 (ArCH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2930 (w), 2839 (w), 1662 (w), 1596 (s), 1500 (w), 1457 (m), 1436 (w), 1380 (w), 1335 (w), 1256 (w), 1213 (w), 1156 (w), 1062 (m), 1021 (s), 952 (w), 881 (w), 852 (w), 831 (w), 794 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* = 451 ([M]<sup>+</sup>, 5), 277 (10), 245 (20), 229 (100), 151 (15), 127 (8), 109 (17), 83 (31).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* calculated for C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>BrIO<sub>3</sub> ([M]<sup>+</sup>): 451.9484; found: 451.9498.

***threo*-3-(2-Iodo-2-(4-methylenetetrahydrofuran-2-yl)ethyl)furan (149j)**

The title compound was prepared using (*Z*)-6-(furan-3-yl)-2-methylenehex-4-en-1-ol (**138n**, 89 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), sodium iodide (82 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) and 2,6-lutidine (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.0 eq). The mixture was electrolyzed until 4.12 F have passed. The product **149j** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 5:1) as yellow oil (125 mg, 0.41 mmol, 82%, 40% c.e.).

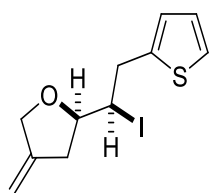
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.37 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 7.34 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.34 (s, *J* = 0.8 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 5.06 – 4.97 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.97 – 4.87 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.53 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H, CCHO), 4.33 (dd, *J* = 13.0, 1.4 Hz, 1H, CCHO), 4.23 (ddd, *J* = 8.4, 6.3, 4.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 3.73 (ddd, *J* = 8.3, 6.6, 4.1 Hz, 1H, ICH), 3.24 – 3.02 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2.79 – 2.61 (m, 1H, CCHCH), 2.61 – 2.42 (m, 1H, CCHCH) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 147.0 (C<sub>q, olef</sub>), 143.1 (CH<sub>Ar</sub>), 140.4 (CH<sub>Ar</sub>), 122.8 (C<sub>Ar, q</sub>), 111.0 (CH<sub>Ar</sub>), 105.1 (CH<sub>2, olef</sub>), 81.2 (CH<sub>2</sub>CHO), 72.1 (CCH<sub>2</sub>O), 39.8 (ICH), 38.5 (CCH<sub>2</sub>CH), 32.7 (ArCH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3135 (w), 3079 (w), 2912 (w), 2844 (w), 1668 (w), 1500 (w), 1429 (w), 1205 (w), 1059 (s), 1024 (s), 877 (s), 785 (s), 733 (m), 627 (w), 597 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 304 ([M]<sup>+</sup>, 1), 177 (70), 159 (11), 149 (5), 135 (14), 120 (8), 109 (89), 95 (37), 81 (100), 55 (43).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>IO<sub>2</sub> ([M]<sup>+</sup>): 303.9960; found: 303.9953.

***threo*-2-(1-Iodo-2-(thiophen-2-yl)ethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (149k)**

The title compound was prepared using (*Z*)-2-methylene-6-(thiophen-3-yl)hex-4-en-1-ol (**138o**, 97 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq), sodium iodide (82 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq) and 2,6-lutidine (0.12 mL, 1.00 mmol, 2.0 eq). The mixture was electrolyzed until 5.04 F have passed. The product **149k** was obtained after flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 5:1) as slight yellow oil (106 mg, 0.33 mmol, 66%, 26% c.e.).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.19 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 1H, CH<sub>thiophen</sub>), 6.98 – 6.93 (m, 1H, CH<sub>thiophen</sub>), 6.91 (dd, *J* = 3.4, 0.9 Hz, 1H, CH<sub>thiophen</sub>), 5.03 – 4.97 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.97 – 4.91 (m, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.54 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H, CCHO), 4.39 – 4.28 (m, 2H, CCHO u. CH<sub>2</sub>CHO), 3.68 (ddd, *J* = 8.3, 6.6, 3.8 Hz, 1H, ICH), 3.61 – 3.44 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2.78 – 2.60 (m, 1H, CCHCH), 2.60 – 2.41 (m, 1H, CCHCH) ppm.

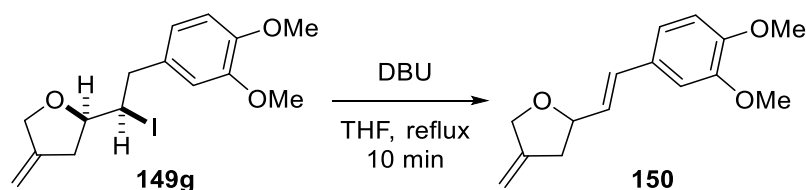
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 146.9 (*C*<sub>q, olef</sub>), 142.0 (*C*<sub>Ar, q</sub>), 127.0 (CH<sub>Ar</sub>), 126.5 (CH<sub>Ar</sub>), 124.4 (CH<sub>Ar</sub>), 105.2 (CH<sub>2, olef</sub>), 80.6 (CH<sub>2</sub>CHO), 72.1 (CCH<sub>2</sub>O), 40.5 (ICH), 38.7 (CCH<sub>2</sub>CH), 37.7 (ArCH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3076 (w), 2918 (w), 2848 (w), 1667 (w), 1430 (w), 1249 (w), 1038 (m), 896 (m), 847 (w), 826 (w), 729 (s), 694 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI+) *m/z* = 320 ([M]<sup>+</sup>, 1), 193 (38), 175 (20), 123 (6), 109 (48), 97 (100), 83 (27), 79 (15), 55 (15).

**HRMS** (EI+) *m/z* calculated for C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>IOS ([M]<sup>+</sup>): 319.9732; found: 319.9725.

## 6.3.3.8. Follow-up Reactions of Iodo-Substituted Ethers

**(*E*)-2-(3,4-Dimethoxystyryl)-4-methylenetetrahydrofuran (150)**

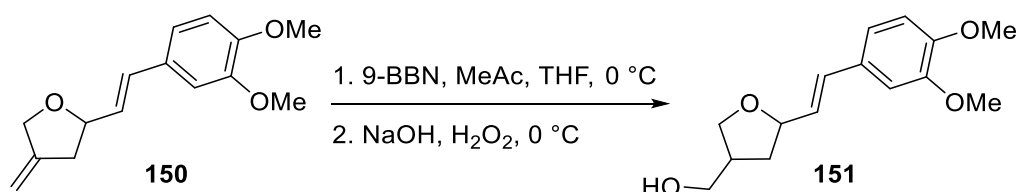
Using a modified procedure<sup>[164]</sup>, *threo*-2-(2-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-iodoethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (**149g**, 157 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) was dissolved in THF (2.7 mL), DBU (110  $\mu$ L, 0.75 mmol, 1.5 eq) was added and it was stirred under reflux conditions for 10 min. It was cooled to rt, Et<sub>2</sub>O (2 mL) was added and the mixture was washed with aqueous HCl-solution (0.5 M, 3.0 mL) and sat. NaCl-solution (3.0 mL). The aqueous layers were extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 2.0 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 2:1) to give the product **150** as colorless oil (70 mg, 284  $\mu$ mol, 57%).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  6.88 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.85 (dd,  $J$  = 8.2, 2.0 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.74 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.50 (d,  $J$  = 15.7 Hz, 1H, ArCH<sub>olef</sub>), 6.04 (dd,  $J$  = 15.8, 6.9 Hz, 1H, ArCHCH<sub>olef</sub>), 4.95 (p,  $J$  = 2.3 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.87 (p,  $J$  = 2.2 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.58 – 4.41 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 4.46 – 4.32 (m, 1H, CCHO), 4.25 (dq,  $J$  = 13.1, 2.2, 1.0 Hz, 1H, CCHO), 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  149.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 149.2 (C<sub>Ar</sub>, q), 148.1 (C<sub>q</sub>, olef), 131.6 (ArCH<sub>olef</sub>), 129.9 (C<sub>Ar</sub>, q), 127.4 (ArCHCH<sub>olef</sub>), 120.0 (CH<sub>Ar</sub>), 111.3 (CH<sub>Ar</sub>), 109.1 (CH<sub>Ar</sub>), 104.5 (CH<sub>2</sub>, olef), 80.5 (CH<sub>2</sub>CHO), 71.1 (CCH<sub>2</sub>O), 56.1 (OCH<sub>3</sub>), 56.0 (OCH<sub>3</sub>), 39.5 (CCH<sub>2</sub>CH) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2995 (w), 2940 (w), 2908 (w), 2836 (w), 1660 (w), 1593 (s), 1460 (m), 1420 (w), 1369 (w), 1327 (w), 1262 (s), 1138 (s), 1031 (s), 968 (m), 884 (m), 802 (w), 765 (w), 668 (w), 619 (w), 558 (w) cm<sup>-1</sup>.

**HRMS** (ESI+)  $m/z$  calculated for C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Na ([M+Na]<sup>+</sup>): 269.1148; found: 269.1148.

**(E)-(5-(3,4-Dimethoxystyryl)tetrahydrofuran-3-yl)methanol (**151**)**

Following a literature known procedure<sup>[165]</sup>, (*E*)-2-(3,4-dimethoxystyryl)-4-methylenetetrahydrofuran (**150**, 80 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq) was dissolved in methyl acetate (36  $\mu$ L) and THF (10 mL) and cooled to 0 °C. 9-BBN (0.5 M in THF, 3.0 mL, 1.51 mmol, 5.0 eq) was added and it was stirred for 2.5 h at 0 °C. After complete conversion of the starting material aqueous NaOH-solution (3.0 M, 1.0 mL) and hydrogen peroxide solution (35% in H<sub>2</sub>O, 31  $\mu$ L, 0.36 mmol, 1.2 eq) was added and it was stirred for additional 30 min at 0 °C. Water (5 mL) was added and the mixture was extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 10 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100:1) to give the product **151** as colorless oil (49 mg, 185  $\mu$ mol, 62%, *cis/trans* = 56:44).

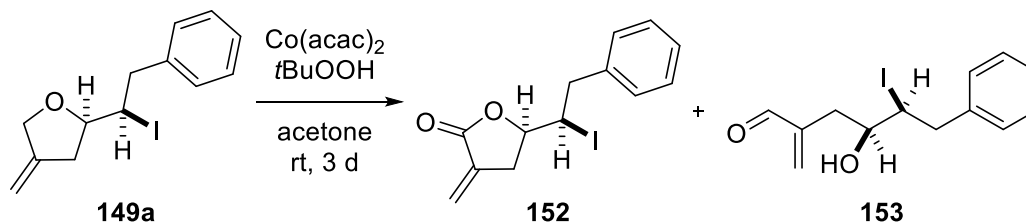
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  6.93 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.91 – 6.86 (m, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.79 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, CH<sub>Ar</sub>), 6.50 (ddt, *J* = 15.8, 7.9, 0.7 Hz, 1H, ArCH<sub>olef</sub>), 6.06 (ddd, *J* = 15.7, 8.7, 6.8 Hz, 1H, ArCHCH<sub>olef</sub>), 4.61 – 4.36 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.68 – 3.57 (m, 2H, CCH<sub>2</sub>O), 2.67 – 2.45 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 2.24 (ddd, *J* = 12.5, 8.1, 6.4 Hz, 1H, OH), 1.98 – 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  149.2 (2C, 2x *cis*-C<sub>Ar</sub>, q), 149.0 (*trans*-C<sub>Ar</sub>, q), 149.0 (*trans*-C<sub>Ar</sub>, q), 131.1 (*cis*-ArCH<sub>olef</sub>), 130.5 (*trans*-ArCH<sub>olef</sub>), 130.0 (*trans*-C<sub>Ar</sub>, q), 129.9 (*cis*-C<sub>Ar</sub>, q), 128.3 (*trans*-ArCHCH<sub>olef</sub>), 128.0 (*cis*-ArCHCH<sub>olef</sub>), 119.98 (*cis*-CH<sub>Ar</sub>), 119.95 (*trans*-CH<sub>Ar</sub>), 111.39 (*trans*-CH<sub>Ar</sub>), 111.31 (*cis*-CH<sub>Ar</sub>), 109.1 (2C, *cis/trans*-CH<sub>Ar</sub>), 80.6 (*cis*-CH<sub>2</sub>CHO), 79.4 (*trans*-CH<sub>2</sub>CHO), 70.7 (*cis*-CCH<sub>2</sub>O), 70.6 (*trans*-CCH<sub>2</sub>O), 65.3 (*cis*-CH<sub>2</sub>OH), 64.7 (*trans*-CH<sub>2</sub>OH), 56.0 (2C, *cis/trans*-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (2C, *cis/trans*-OCH<sub>3</sub>), 42.4 (*trans*-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 41.8 (*cis*-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 35.9 (*trans*-CHCH<sub>2</sub>CH), 35.4 (*cis*-CHCH<sub>2</sub>CH) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3421 (w), 2952 (m), 2926 (s), 2855 (m), 1603 (w), 1585 (w), 1515 (s), 1464 (m), 1420 (w), 1379 (w), 1330 (w), 1264 (s), 1233 (m), 1158 (m), 1139 (m), 1026 (s), 969 (m), 800 (w) cm<sup>-1</sup>.

**HRMS** (ESI<sup>+</sup>) *m/z* calculated for C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Na ([M+Na]<sup>+</sup>): 287.1254; found: 287.1252.

***threo*-5-(1-Iodo-2-phenylethyl)-3-methylenedihydrofuran-2(3*H*)-one and *syn*-4-hydroxy-5-iodo-2-methylene-6-phenylhexanal**



Using a modified procedure<sup>[127]</sup>, *threo*-2-(1-Iodo-2-phenylethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (**149a**, 157 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) was dissolved in acetone (1.0 mL), *t*BuOOH (5.5 M in decane, 0.36 mL, 2.00 mmol, 4.0 eq) and cobalt(II) acetylacetonate (6 mg, 25.0  $\mu$ mol, 5 mol%) were added and it was stirred for 3 d at rt. After completion, aqueous Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution (5 mL) was added, the aqueous phase was separated and extracted with Et<sub>2</sub>O (3x 10 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (eluent: *n*-pentane/Et<sub>2</sub>O 3:1) to give *threo*-5-(1-iodo-2-phenylethyl)-3-methylenedihydrofuran-2(3*H*)-one (**152**, 71 mg, 215  $\mu$ mol, 43%) as brown oil and *syn*-4-hydroxy-5-iodo-2-methylene-6-phenylhexanal (**153**, 20 mg, 60.0  $\mu$ mol, 12%) as colorless oil.

Analytical data of **152**:

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.30 – 7.16 (m, 5H, CH<sub>Ar</sub>), 6.25 (t, *J* = 3.0 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 5.63 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.31 (td, *J* = 8.0, 2.3 Hz, 1H, ICH), 4.10 – 3.97 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CHO), 3.42 – 3.19 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2.99 (m, 1H, CCH<sub>2</sub>CH), 2.86 – 2.63 (m, 1H, CCH<sub>2</sub>CH) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  169.2 (C=O), 138.4 (C<sub>q</sub>, olef), 133.3 (C<sub>Ar</sub>, q), 128.8 (CH<sub>Ar</sub>), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 126.9 (CH<sub>Ar</sub>), 122.5 (CH<sub>2</sub>, olef), 75.5 (CH<sub>2</sub>CHO), 42.9 (ICH), 39.3 (ArCH<sub>2</sub>), 33.6 (CCH<sub>2</sub>CH) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3061 (w), 3027 (w), 2928 (w), 1761 (s), 1663 (w), 1605 (w), 1495 (w), 1432 (w), 1398 (w), 1340 (w), 1255 (m), 1112 (m), 1076 (w), 1038 (m), 970 (w), 939 (w), 886 (w), 810 (w), 748 (m), 697 (m), 621 (w), 534 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI<sup>+</sup>): *m/z* = 237 ([M]<sup>+</sup>, 1), 281 (3), 238 (19), 220 (10), 207 (8), 192 (100), 178 (13), 160 (4), 147 (9), 131 (56), 115 (13), 103 (24), 91 (51), 77 (35).

**HRMS** (EI<sup>+</sup>) *m/z* calculated for C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>IO<sub>2</sub> ([M]<sup>+</sup>): 327.9960; found: 327.9951.



**Analytical data of 153:**

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.53 (s, 1H, CHO), 7.43 – 7.01 (m, 5H, CH<sub>Ar</sub>), 6.43 (d, *J* = 0.5 Hz, 1H, CH<sub>olef</sub>), 6.13 (s, 1H, CH<sub>olef</sub>), 4.39 – 4.25 (m, 1H, ICH), 3.46 – 3.25 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 3.01 – 2.88 (m, 1H, CHOH), 2.66 – 2.54 (m, 1H, CCH<sub>2</sub>CH), 2.51 – 2.40 (m, 1H, CCH<sub>2</sub>CH), 2.28 – 2.04 (m, 1H, OH) ppm.

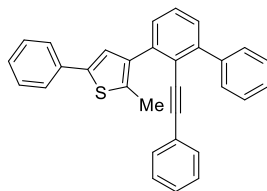
**<sup>13</sup>C NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 194.5 (CHO), 145.7 (C<sub>q, olef</sub>), 139.1 (C<sub>Ar, q</sub>), 136.8 (CH<sub>Ar</sub>), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 126.6 (CH<sub>2, olef</sub>), 70.3 (CHOH), 47.1 (ICH), 43.8 (ArCH<sub>2</sub>), 38.0 (CCH<sub>2</sub>CH) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3451 (br w), 3061 (w), 3028 (w), 2960 (w), 2924 (w), 2835 (w), 2703 (w), 1679 (s), 1629 (w), 1604 (w), 1494 (w), 1445 (w), 1432 (w), 1326 (w), 1259 (w), 1174 (w), 1083 (s), 1022 (s), 954 (s), 921 (m), 864 (m), 802 (m), 748 (s), 699 (s), 662 (w), 591 (w) cm<sup>-1</sup>.

**HRMS** (ESI<sup>+</sup>) *m/z* calculated for C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>IO<sub>2</sub>Na ([M+Na]<sup>+</sup>): 353.0090; found: 353.0090.

## 7. Kristallographischer Anhang

### 2-Methyl-5-phenyl-3-(2-(phenylethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)thiophene (106h)



Identification code	CCDC 1052192
Habitus, colour	block, colourless
Crystal size	0.58 x 0.43 x 0.32 mm <sup>3</sup>
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	Z = 4 a = 15.4352(6) Å b = 11.6815(4) Å c = 12.8772(5) Å α = 90° β = 109.6974(12)° γ = 90°
Volume	2185.98(14) Å <sup>3</sup>
Cell determination	9715 peaks with Theta 2.8 to 27.5°.
Empirical formula	C <sub>31</sub> H <sub>22</sub> S
Formula weight	426.54
Density (calculated)	1.296 mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.165 mm <sup>-1</sup>
F(000)	896

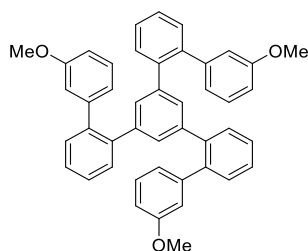
#### Data collection:

Diffractometer type	Bruker D8 QUEST area detector
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	2.237 to 27.565°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Data collection software	BRUKER APEX2
Cell refinement software	SAINT V8.34A (Bruker AXS Inc., 2013)
Data reduction software	SAINT V8.34A (Bruker AXS Inc., 2013)

#### Solution and refinement:

Reflections collected	57106
Independent reflections	5048 [R(int) = 0.0284]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Observed reflections	4591 [I > 2(I)]
Reflections used for refinement	5048
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.95 and 0.90
Largest diff. peak and hole	0.355 and -0.282 e.Å <sup>-3</sup>
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, constr. ref.
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013) DIAMOND (Crystal Impact)
Data / restraints / parameters	5048 / 0 / 290
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.052
R index (all data)	wR2 = 0.0843
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0331

**5''-(3'-Methoxy-1,1'-biphenyl)-2-yl)-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (132a)**



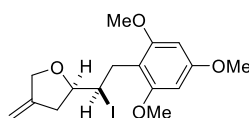
Identification code	PR622_0m_sq
Habitus, colour	nugget, colourless
Crystal size	0.29 x 0.28 x 0.13 mm <sup>3</sup>
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$Z = 2$ $a = 10.4768(6) \text{ \AA}$ $b = 13.5084(8) \text{ \AA}$ $c = 13.9055(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 66.863(2)^\circ$ $\beta = 89.816(2)^\circ$ $\gamma = 70.576(2)^\circ$
Volume	1688.15(17) Å <sup>3</sup>
Cell determination	993 peaks with Theta 1.8 to 25.0°.
Empirical formula	C <sub>45</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub>
Moiety formula	C <sub>45</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub>
Formula weight	624.74
Density (calculated)	1.229 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.076 mm <sup>-1</sup>
F(000)	660

Data collection:

Diffractometer type	Bruker D8 QUEST area detector
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	2.439 to 25.287°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16
Data collection software	APEX3 (Bruker AXS Inc., 2015) <sup>[1]</sup>
Cell refinement software	APEX3 v2015.9-0 (Bruker AXS)
Data reduction software	SAINT V8.35A (Bruker AXS Inc., 2015) <sup>[2]</sup>

Solution and refinement:

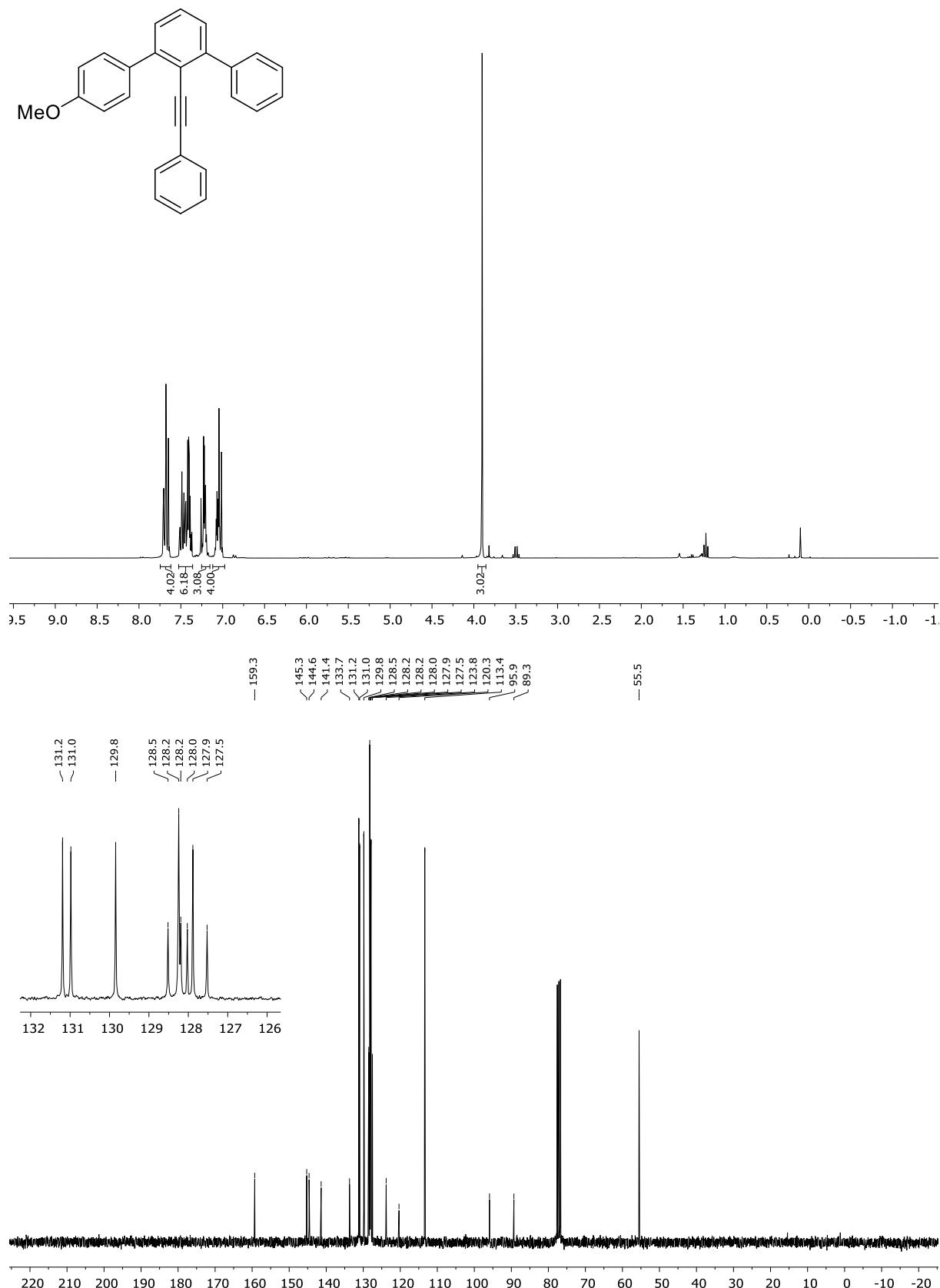
Reflections collected	63592
Independent reflections	6120 [R(int) = 0.0534]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Observed reflections	4977 [I > 2(I)]
Reflections used for refinement	6120
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.98 and 0.94
Largest diff. peak and hole	0.857 and -0.385 e.Å <sup>-3</sup>
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, constr. ref.
Programs used	XT V2014/1 (Bruker AXS Inc., 2014) SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014) DIAMOND (Crystal Impact) ShelXle (Hübschle, Sheldrick, Dittrich, 2011)
Data / restraints / parameters	6120 / 809 / 564
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.070
R index (all data)	wR2 = 0.1346
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0549

***threo*-2-(1-Iodo-2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)ethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (149h)**

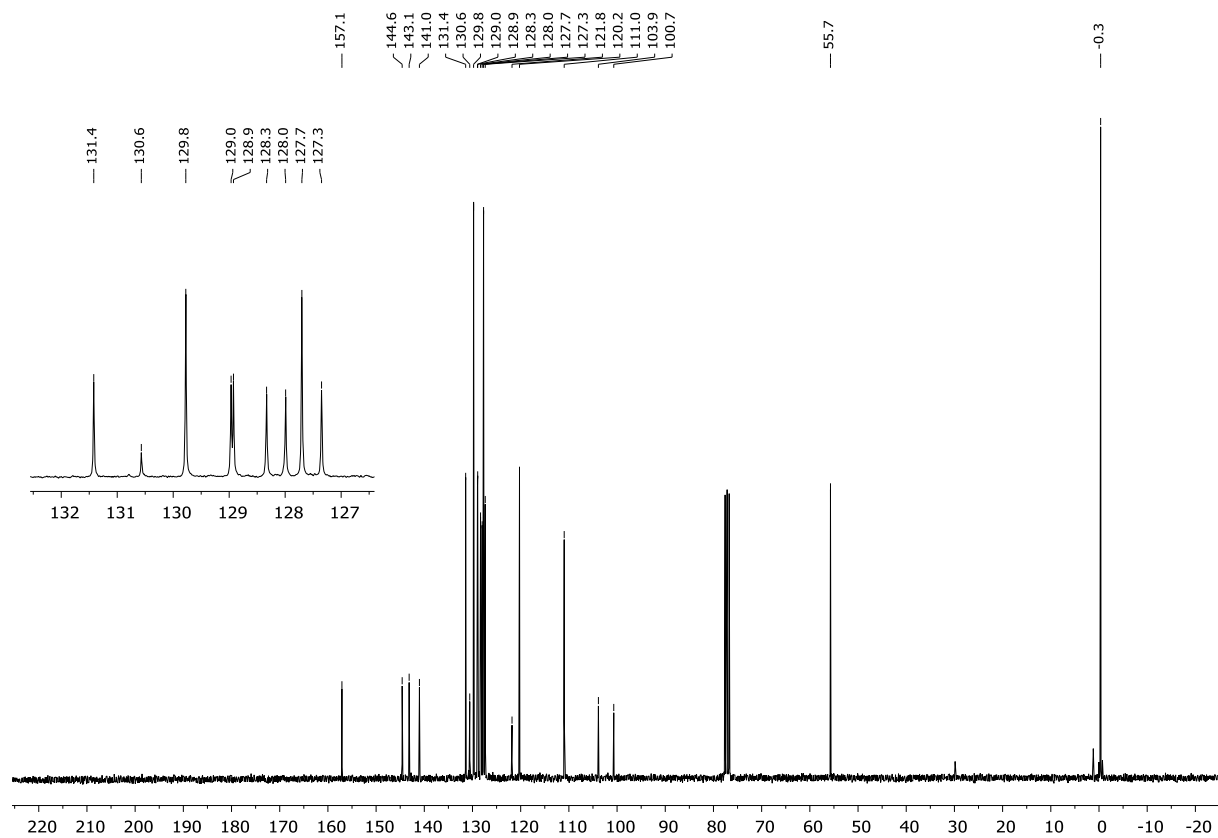
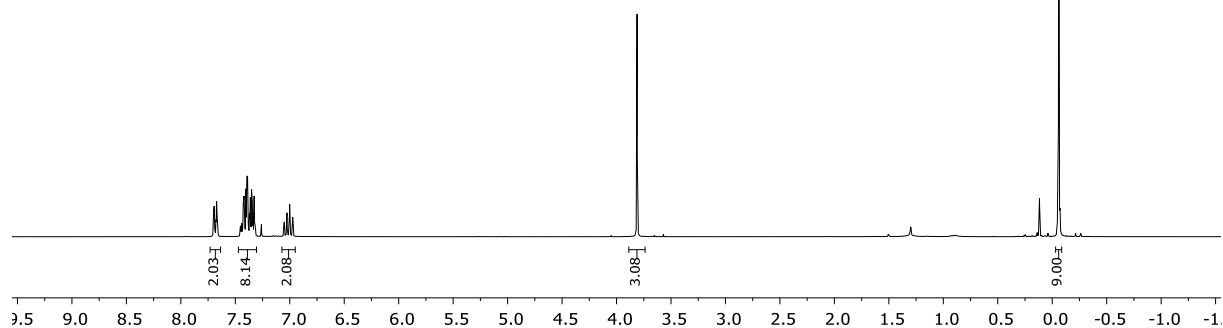
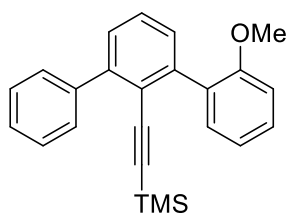
Identification code	CCDC 1030546
Habitus, colour	plate-needle, colourless
Crystal size	0.300 x 0.070 x 0.060 mm <sup>3</sup>
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	Z = 4 a = 7.2029(4) Å b = 15.3185(9) Å c = 14.6777(8) Å α = 90° β = 98.549(2)° γ = 90°
Volume	1601.51(16) Å <sup>3</sup>
Cell determination	9902 peaks with Theta 2.8 to 27.5°.
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> I O <sub>4</sub>
Moiety formula	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> I O <sub>4</sub>
Formula weight	404.23
Density (calculated)	1.677 mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.012 mm <sup>-1</sup>
F(000)	808
Data collection:	
Diffractometer type	Bruker D8 QUEST area detector
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	110(2) K
Theta range for data collection	2.807 to 27.568°.
Index ranges	-9<=h<=9, -19<=k<=19, -19<=l<=19
Data collection software	BRUKER APEX2 2014.1-1
Cell refinement software	SAINT V8.34A (Bruker AXS Inc., 2013)
Data reduction software	SAINT V8.34A (Bruker AXS Inc., 2013)
Solution and refinement:	
Reflections collected	140946
Independent reflections	3702 [R(int) = 0.0441]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Observed reflections	3524[II > 2(I)]
Reflections used for refinement	3702
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.89 and 0.59
Largest diff. peak and hole	0.470 and -0.184 e.Å <sup>-3</sup>
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, constr. ref.
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013) DIAMOND (Crystal Impact)
Data / restraints / parameters	3702 / 0 / 193
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.107
R index (all data)	wR2 = 0.0384
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0152

## 8. NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen

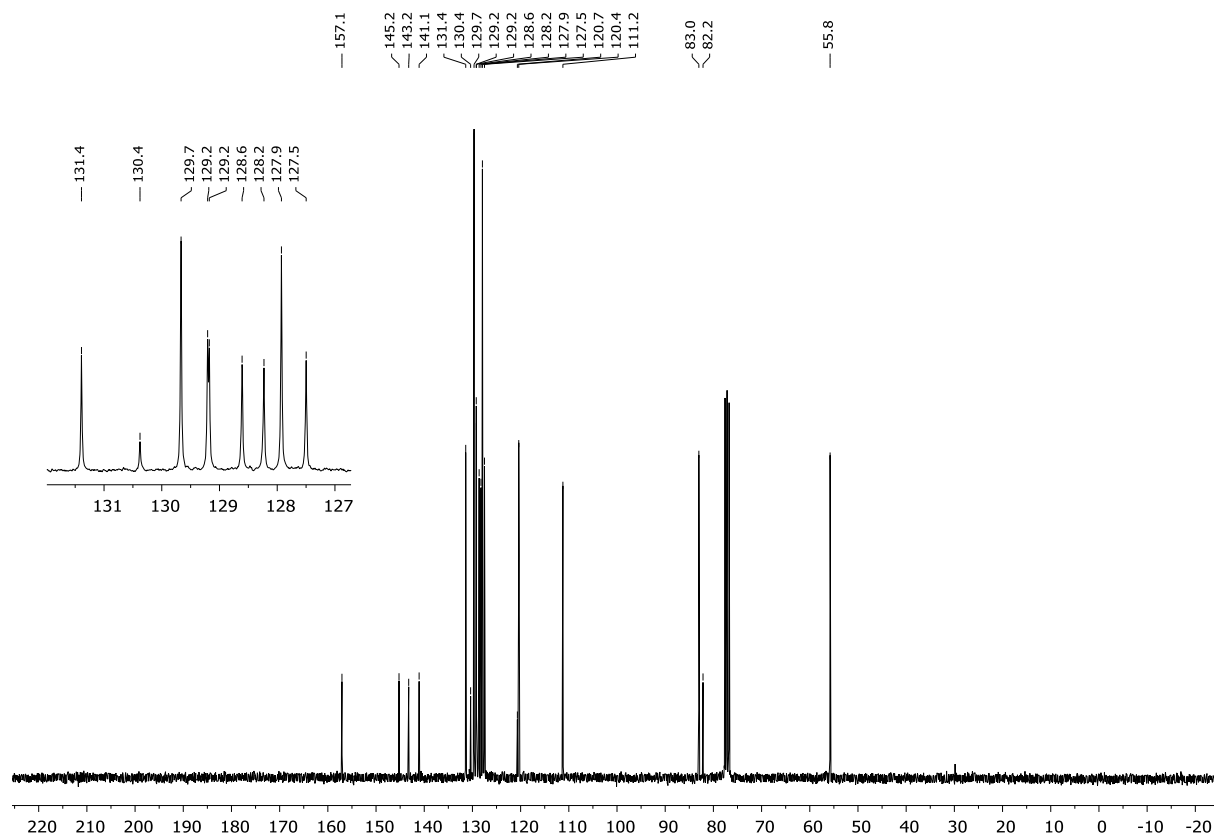
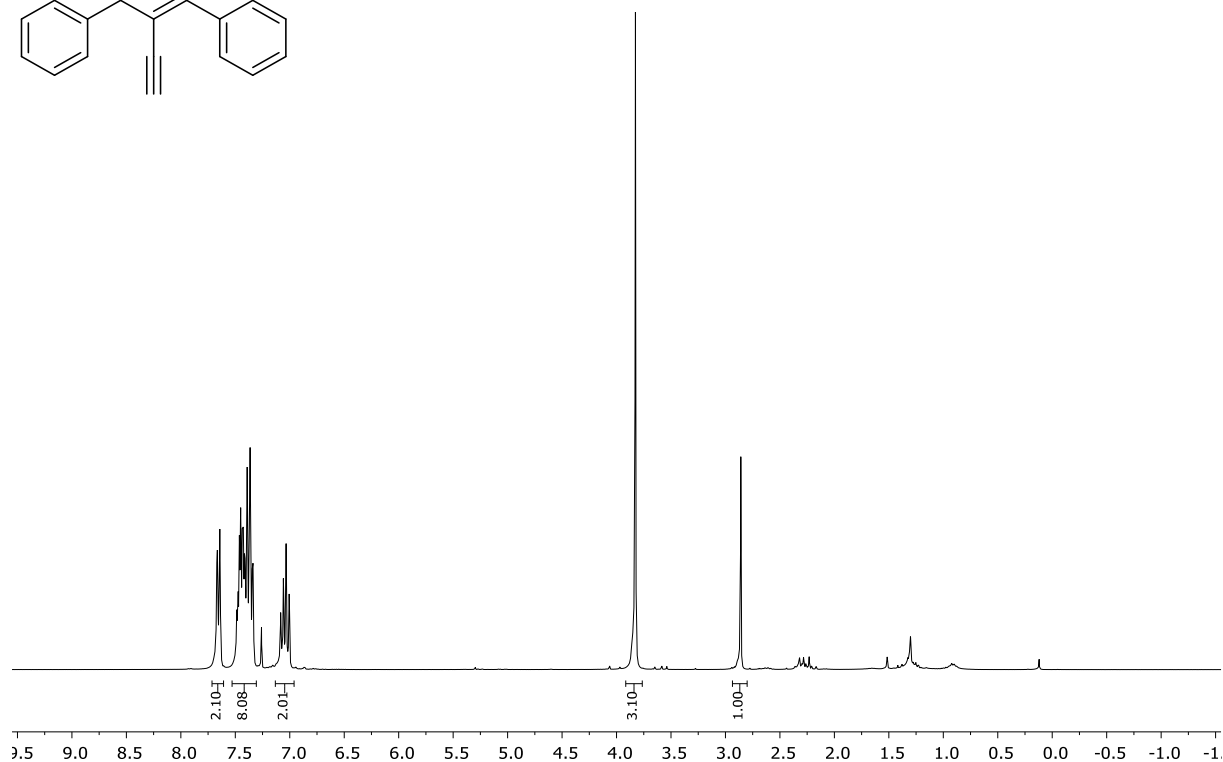
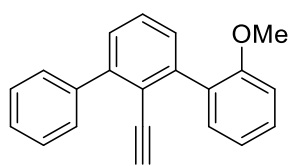
### 4-Methoxy-2'-(phenylethynyl)-1,1':3',1''-terphenyl (106c)



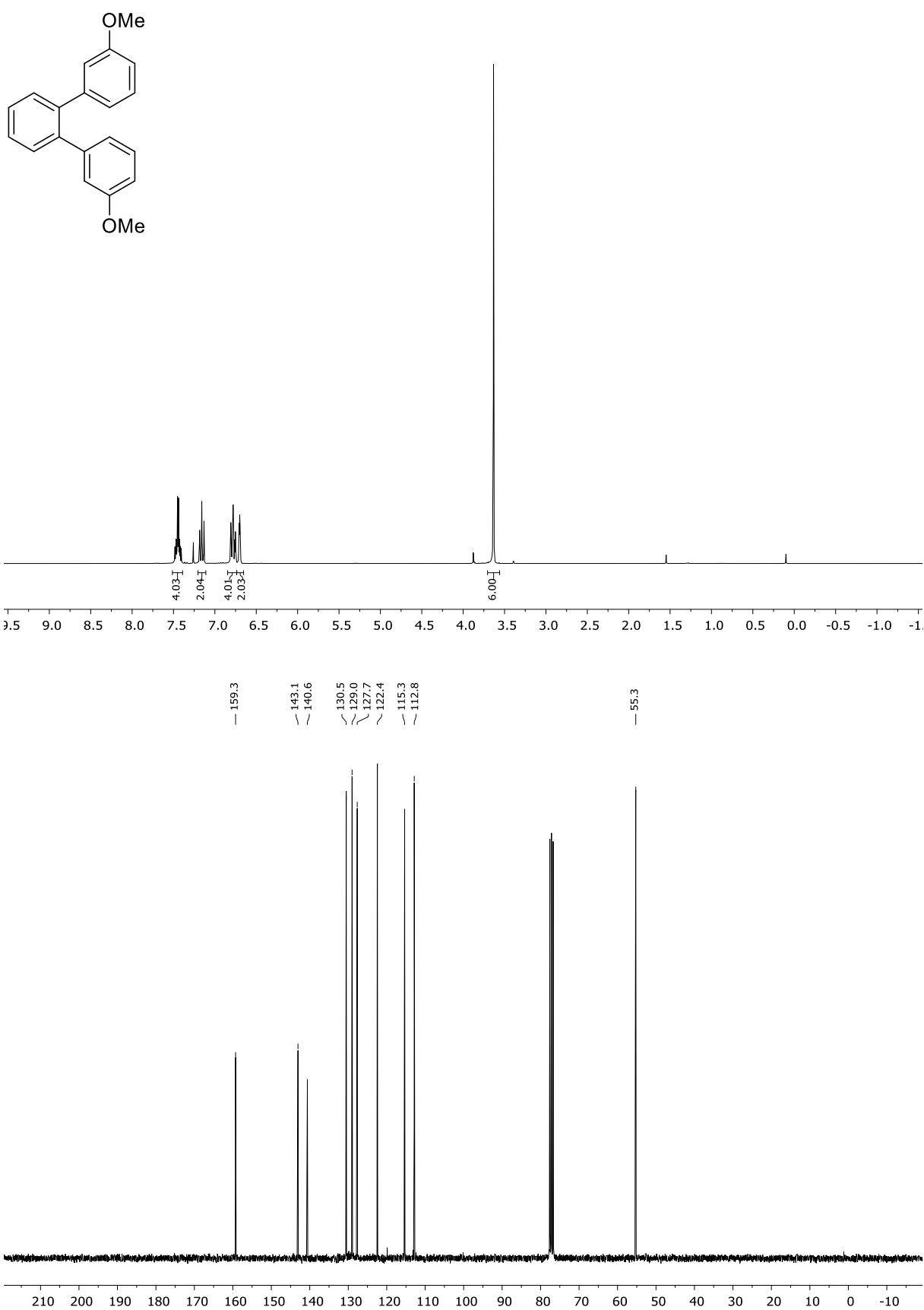
**((2-Methoxy-[1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yl)ethynyl)trimethylsilane (117d)**



## 2'-Ethynyl-2-methoxy-1,1':3,1''-terphenyl (119c)

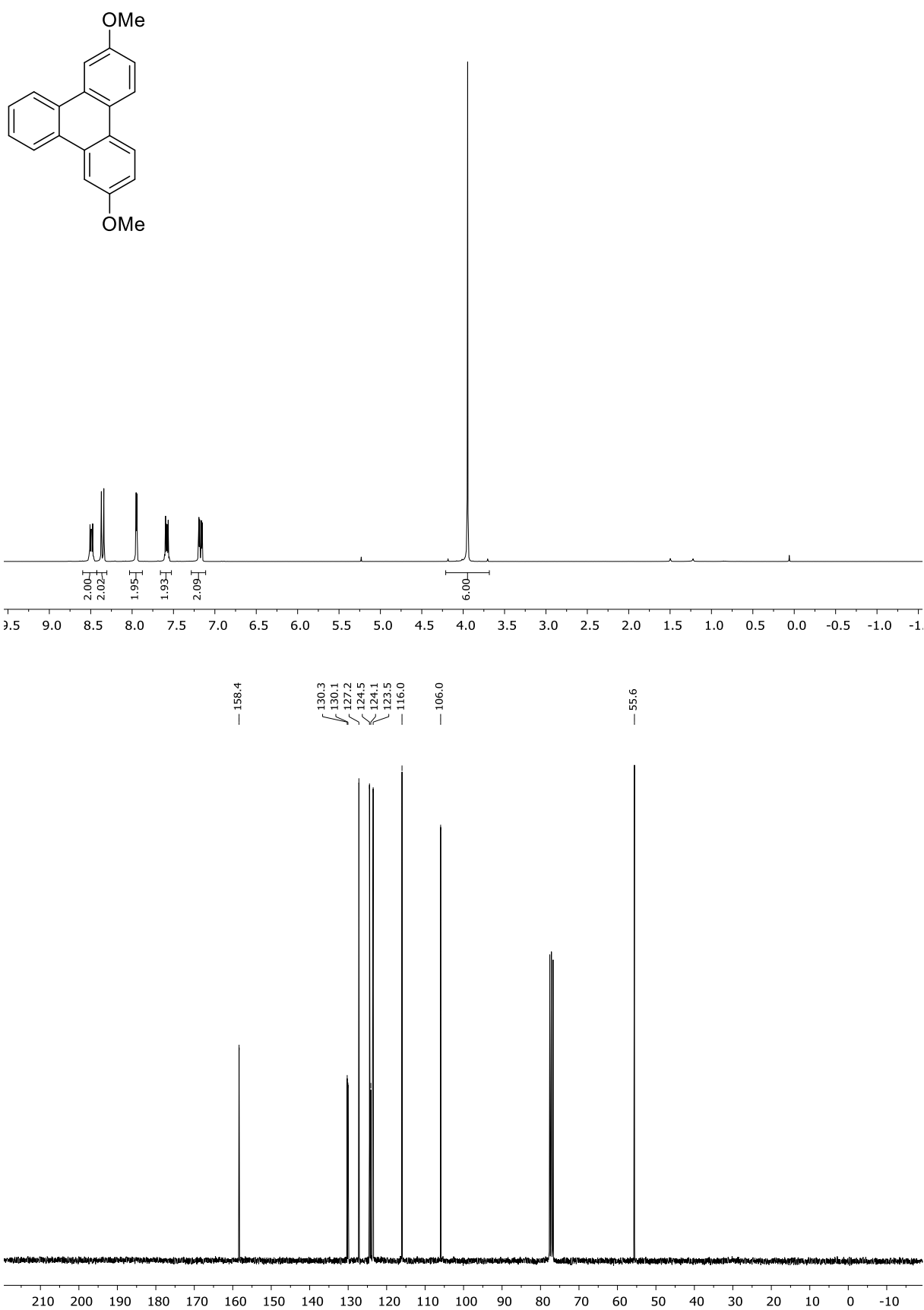


### 3,3''-Dimethoxy-1,1':2',1''-terphenyl (123a)





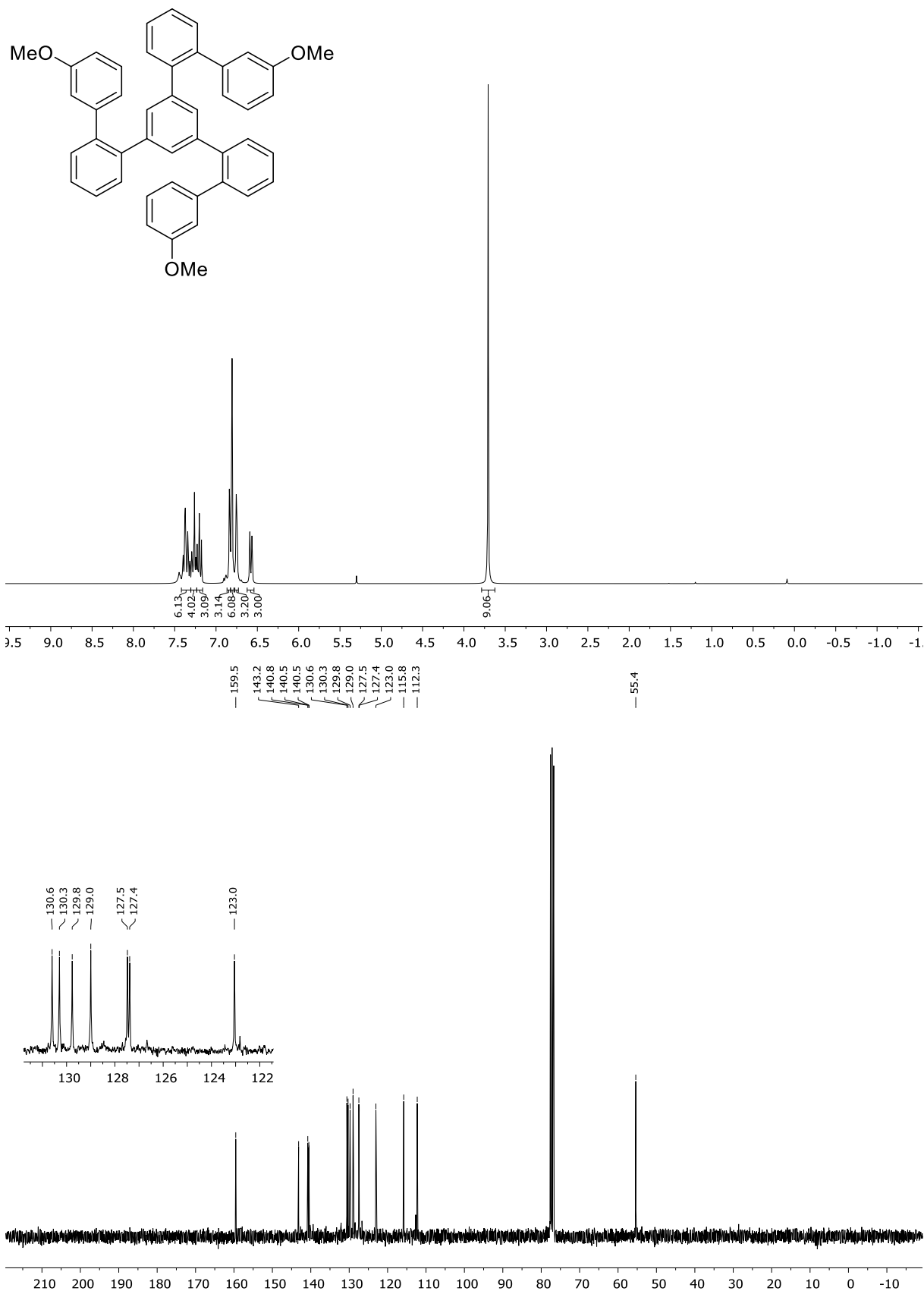
## 2,7-Dimethoxytriphenylene (124a)



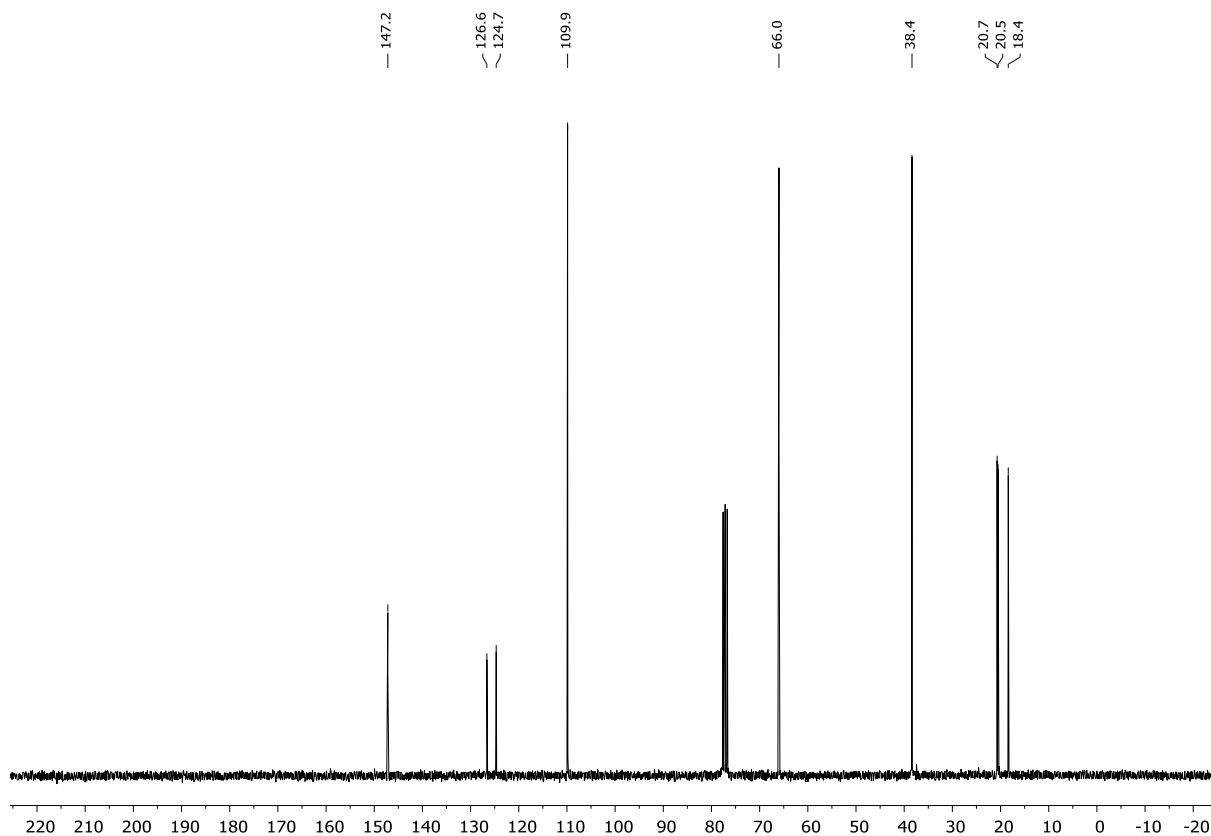
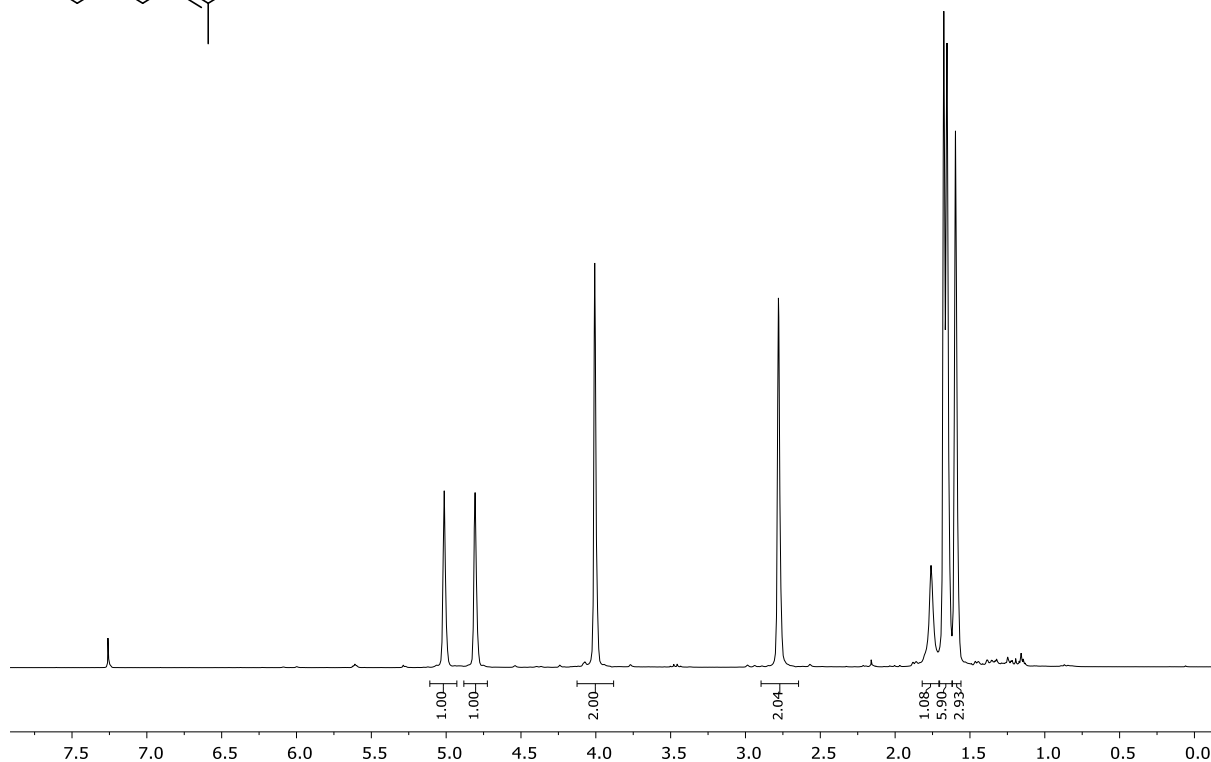
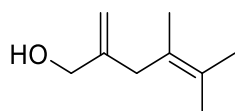




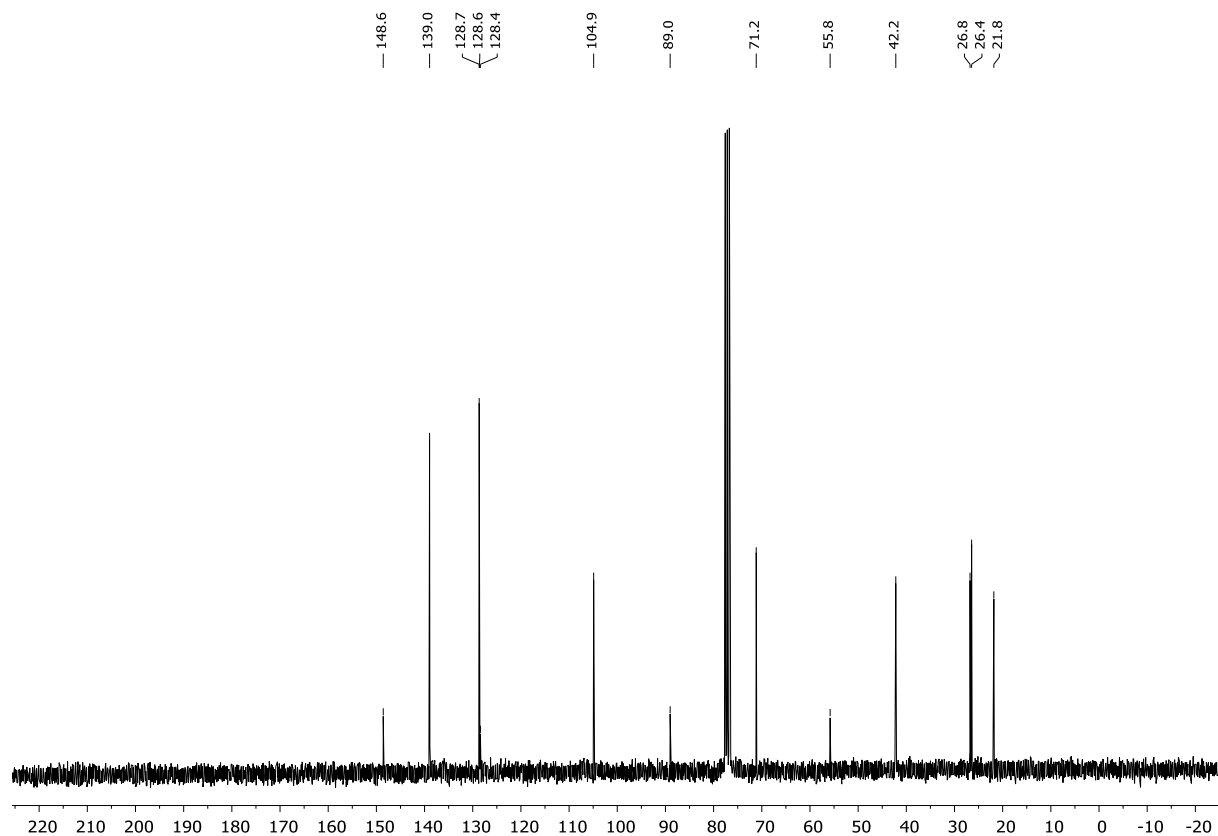
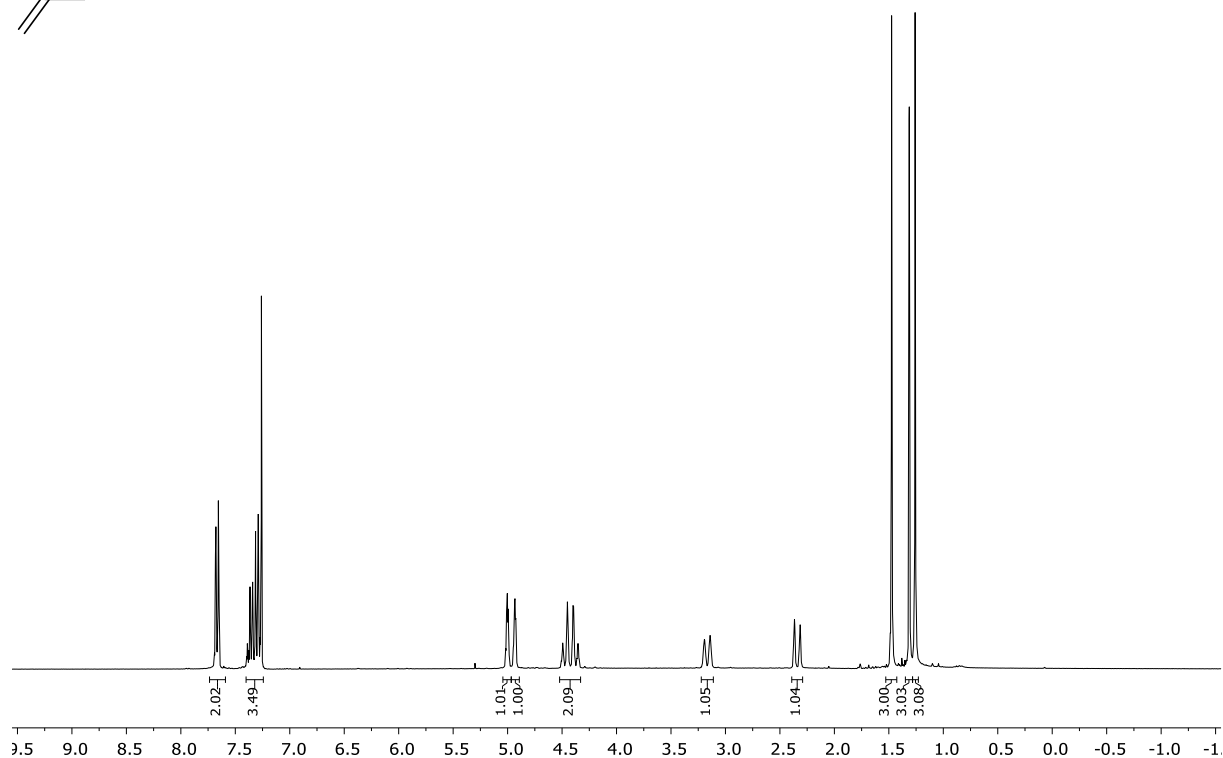
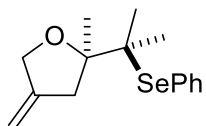
5''-([3'-Methoxy-1,1'-biphenyl]-2-yl)-1,1':2',1'':3'',1''':2''',1'''-quinquephenyl (132a)



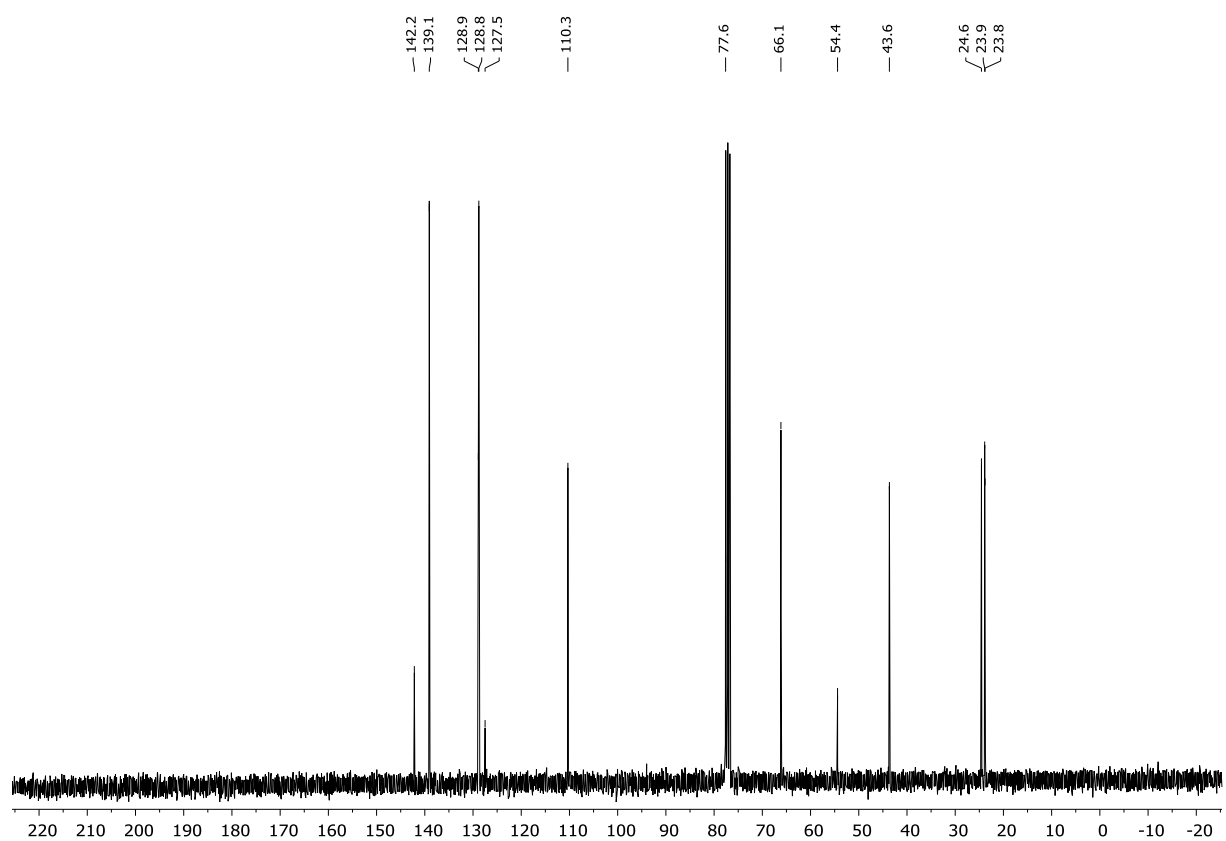
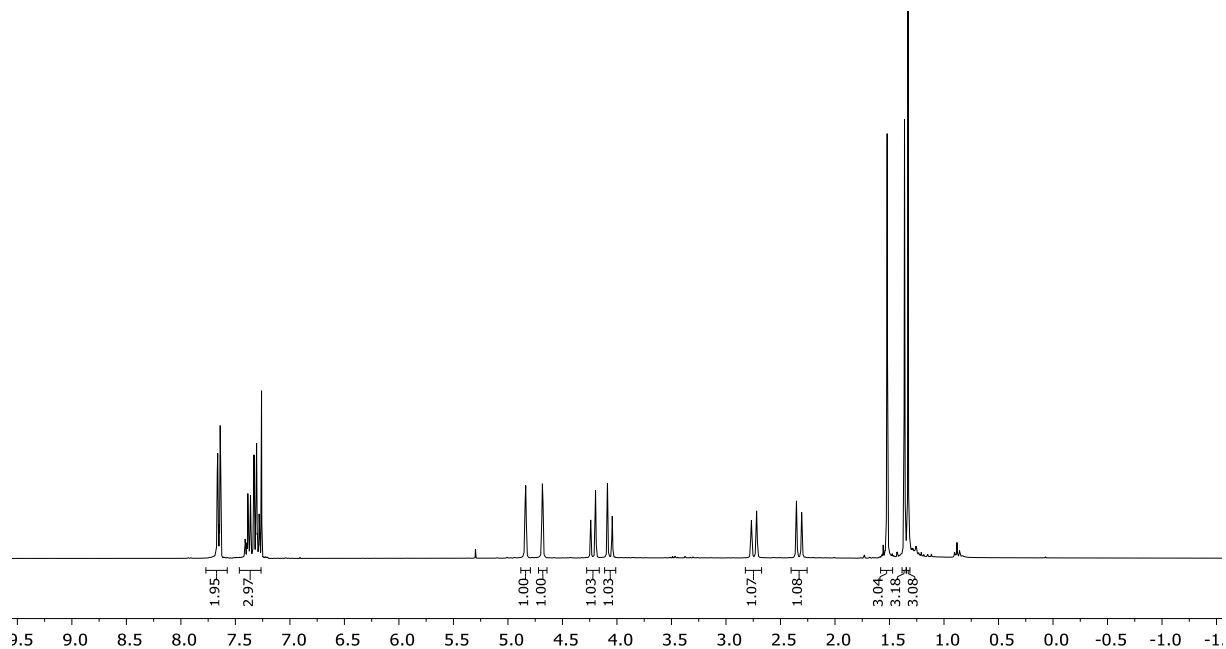
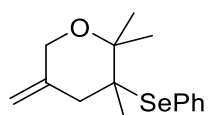
# 4,5-Dimethyl-2-methylenhex-4-en-1-ol (138b)



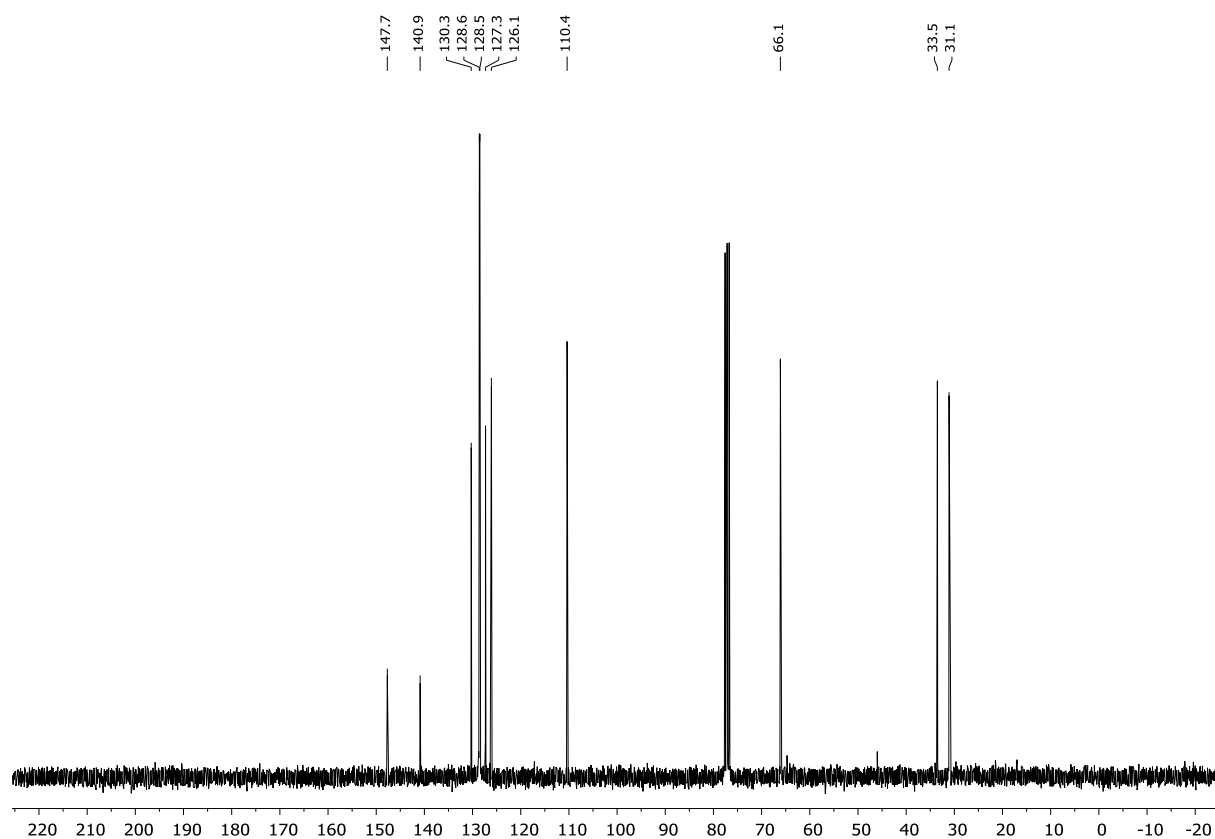
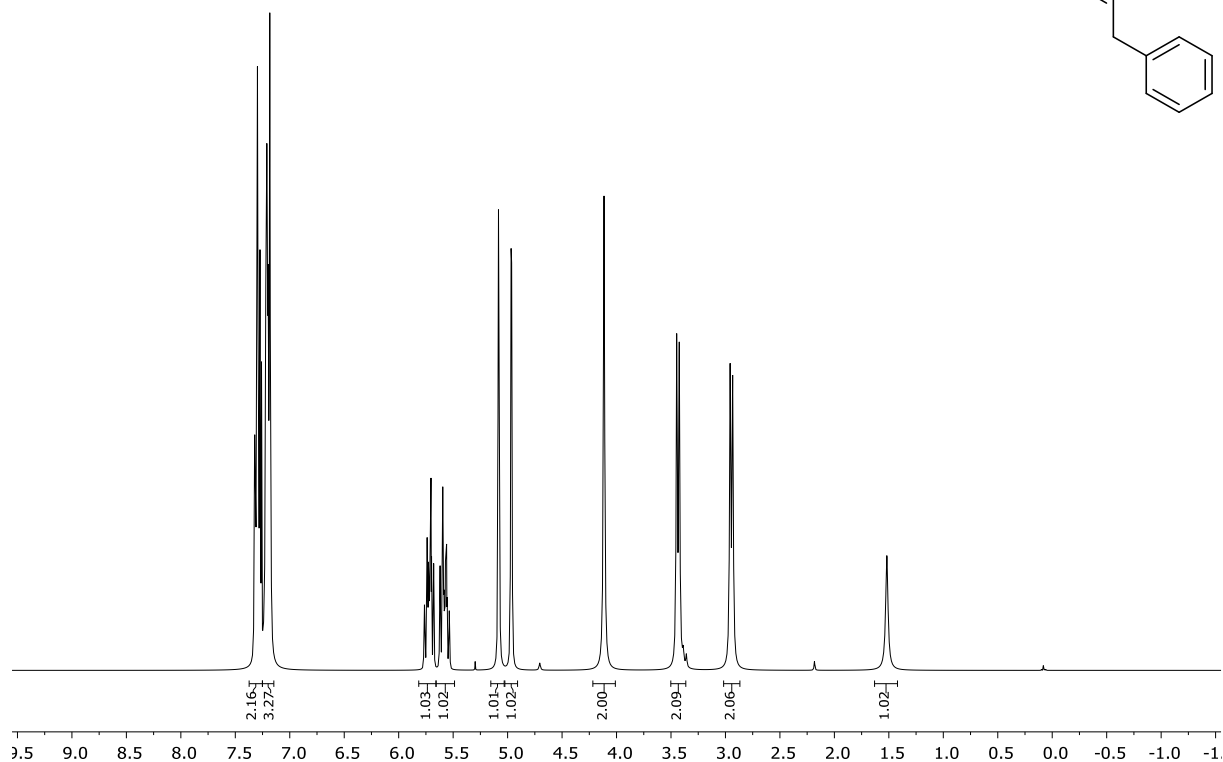
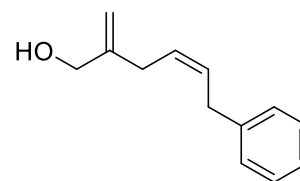
**2-Methyl-4-methylene-2-(2-(phenylselanyl)propan-2-yl)tetrahydrofuran (144b)**



2,2,3-trimethyl-5-methylene-3-(phenylselanyl)tetrahydro-2H-pyran (145b)

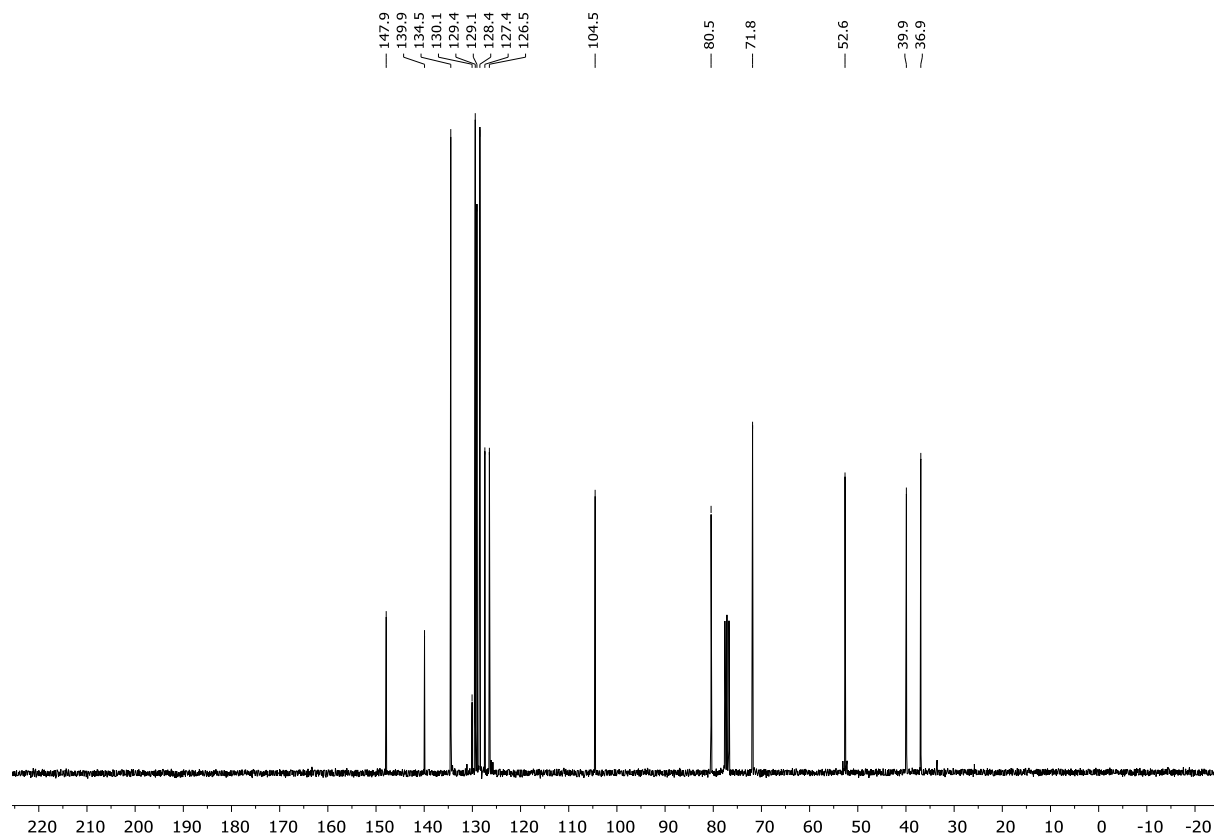
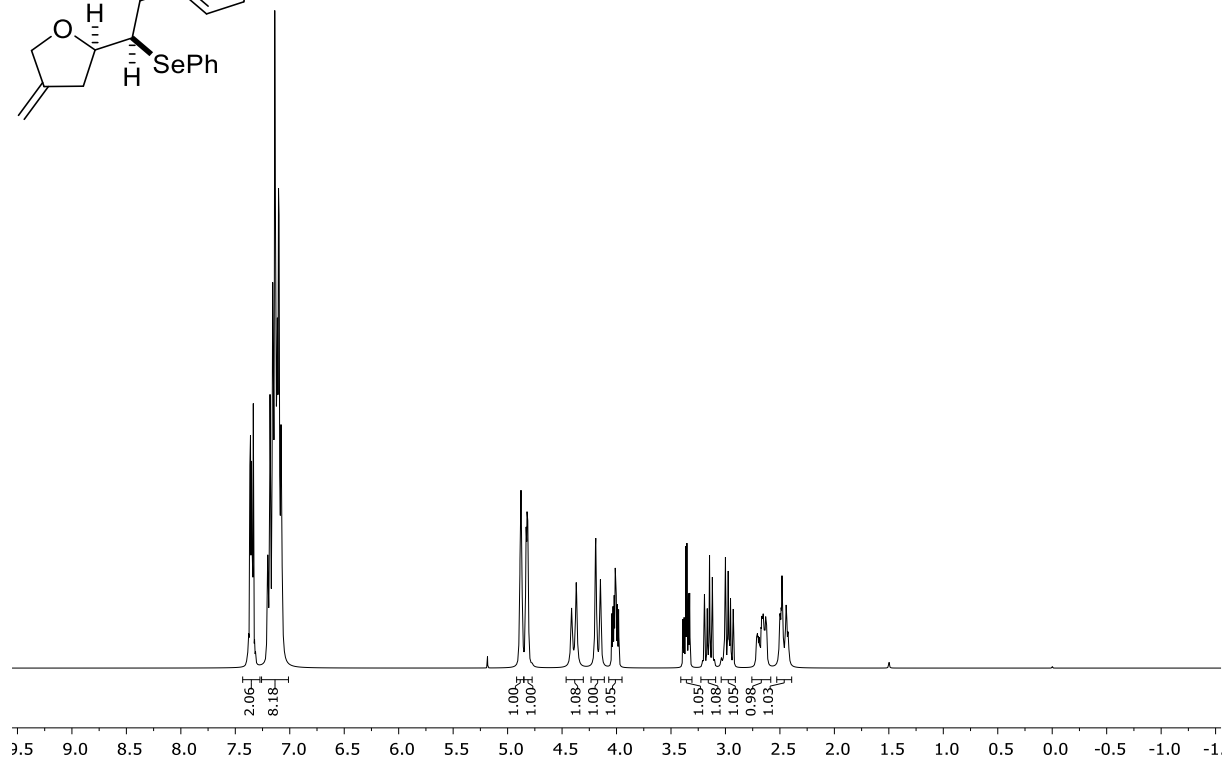
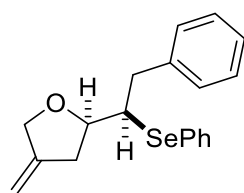


**(Z)-2-Methylene-6-phenylhex-4-en-1-ol (138e)**

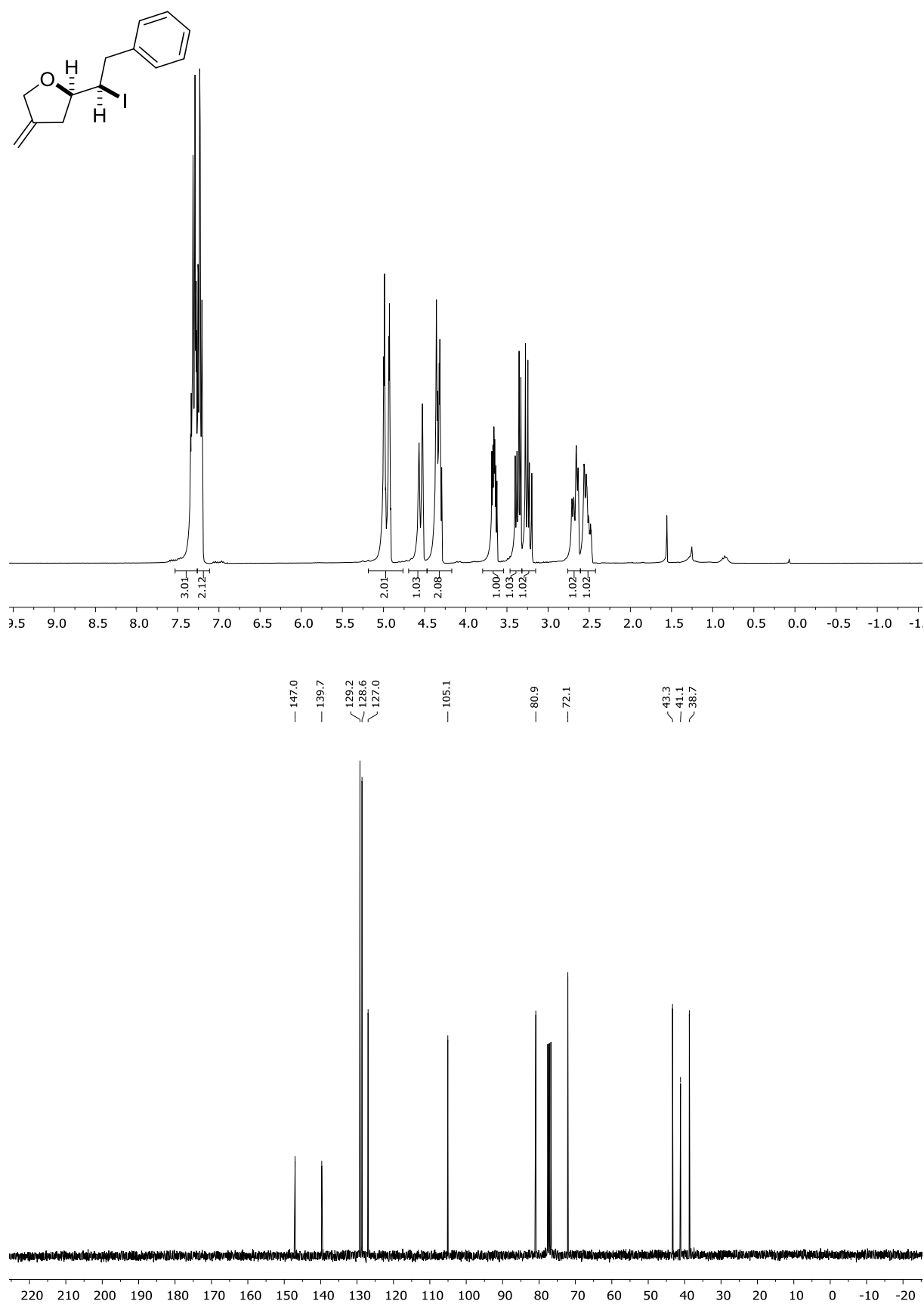




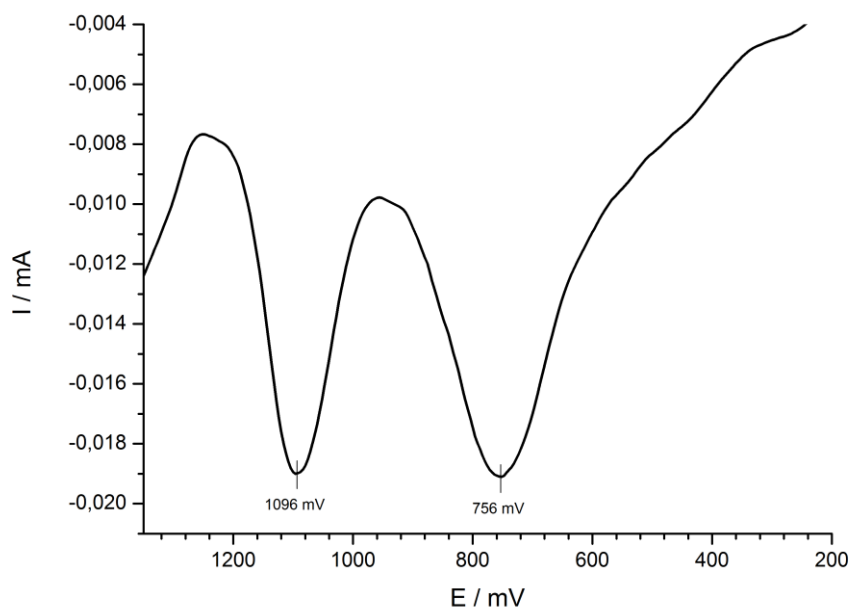
***threo*-4-Methylene-2-(2-phenyl-1-(phenylselanyl)ethyl)tetrahydrofuran (144g)**



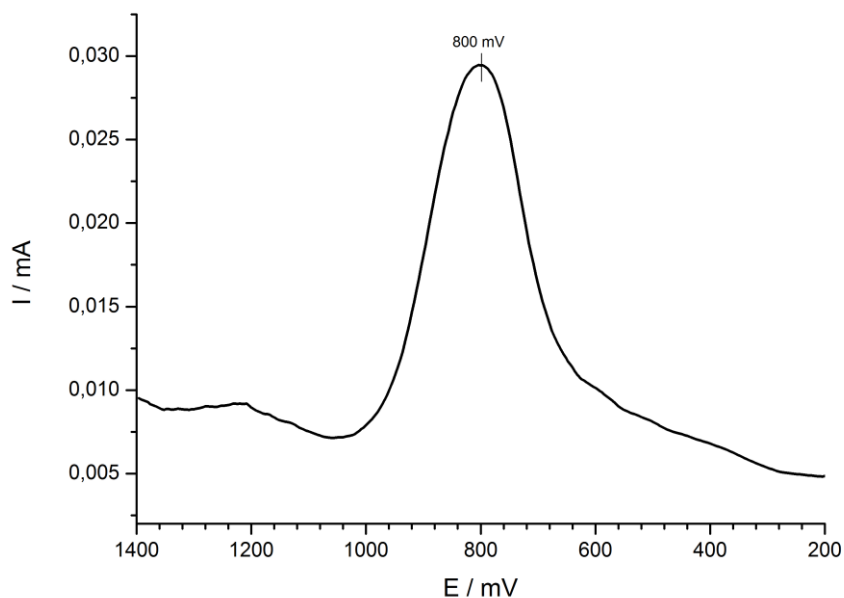
***threo*-2-(1-Iodo-2-phenylethyl)-4-methylenetetrahydrofuran (149a)**



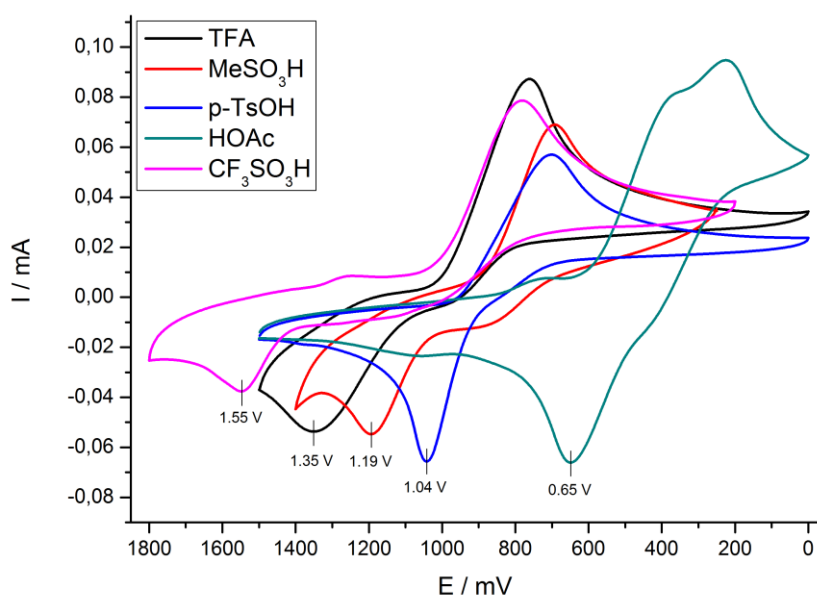
## 9. Anhang zur Elektroanalytik



DPV Messung der Oxidationspotentiale von DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53** (2.2 mM) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeSO<sub>3</sub>H (10 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeSO<sub>3</sub>H = 9:1) und TBABF<sub>4</sub> (0.1 M) vs. Ag/AgCl (KCl<sub>sat</sub>) an einer GC Arbeitselektrode bei einer Pulsrate von 10 mV·s<sup>-1</sup> (Scanrichtung 200 mV→1400 mV).



DPV Messungen der Reduktion von DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53** (2.2 mM) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ MeSO<sub>3</sub>H (10 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeSO<sub>3</sub>H = 9:1) und TBABF<sub>4</sub> (0.1 M) vs. Ag/AgCl (KCl<sub>sat</sub>) an einer GC Arbeitselektrode bei einer Pulsrate von 10 mV·s<sup>-1</sup> (Scanrichtung 1400 mV→200 mV).



Cyclovoltammogramme von DDQ/DDQH<sub>2</sub> **52/53** (2.2 mM) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit verschiedenen Säuren (10 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Säure = 9:1) und TBABF<sub>4</sub> (0.1 M) vs. Ag/AgCl (KCl<sub>sat</sub>) an einer GC Arbeitselektrode bei einer Scanrate von 100 mV·s<sup>-1</sup>.

## 10. Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl
B	Base
9-BBN	9-Borbicyclo(3.3.1)nonan
ber.	Berechnet
BDD	Bor-dotierte Diamandelektrode
bipy	2,2'-Bipyridin
Bn	Benzyl
b.o.r.s.m.	<i>engl.: based on recovered starting material</i>
Bu	Butyl
C	Kapazität
c.e.	Stromausbeute, <i>engl.: current efficiency</i>
Cp	Cyclopentadienyl
CSI	<i>engl.: cold-spray-ionization</i>
CV	Cyclovoltammetrie
cy-diimin	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylethane-1,2-diimin
d	Tag(e), <i>engl.: day(s)</i> ; NMR: Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	Dichlorethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DME	Dimethylether
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
DPV	Differentielle-Puls-Voltammetrie
d.r.	Diastereoselektivität
E	Potential; Elektrophil

---

EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	Äquivalent(e)
ESI	Elektrosprayionisation
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
F	Farad
FC	Flashchromatographie
FD	<i>engl.: Field Desorption</i>
GC	Glasartiger Kohlenstoff; Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatographie mit massenspektrometrischem Detektor
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde(n); <i>engl.: hour(s)</i>
HBC	Hexabenzocoronen
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol
HR-MS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
I	Strom
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	NMR: Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
k. R.	keine Reaktion
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
M	Molar
m	NMR: Multiplett
<i>m</i>	<i>meta</i>
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
Med	Mediator
MeOAc	Methylacetat
Mes	Mesityl
min	Minute(n)
Ms	Mesyl
MS	Massenspektrometrie

---

---

MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
<i>n</i>	Anzahl
<i>n.b.</i>	nicht bestimmt
NMR	Kernresonanzspektroskopie, <i>engl.</i> : <i>nuclear magnetic resonance</i>
Nu	Nukleophil
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OTf	Triluormethansulfonat
<i>p</i>	<i>para</i>
PAK	Polyaromatischer Kohlenwasserstoff
Ph	Phenyl
PIFA	Phenyliod(III)bis(trifluoracetat)
ppm	<i>engl.</i> : <i>parts per million</i>
py	Pyridin
pyimin	( <i>E</i> )- <i>N</i> -Mesityl-1-(pyridin-2-yl)methanimin
q	NMR: Quartett
R	Rest
RT	Raumtemperatur
<i>R<sub>f</sub></i>	Retentionsfaktor (Chromatographie)
RCV	reticulated vitreous carbon
RT	Raumtemperatur
s	NMR: Singulett
S	Substrat
sat.	gesättigt, <i>engl.</i> : <i>saturated</i>
t	NMR: Triplett
TBA	Tetra- <i>N</i> -butylammonium
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEA	Tetra- <i>N</i> -ethylammonium
Tf	Trifluormethylsulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure; <i>engl.</i> : <i>trifluoroacetic acid</i>
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl

---

Tol	Toluol
Ts	Tosyl
U	Spannung
$v$	Vorschubgeschwindigkeit; Scanrate



## 11. Literaturverzeichnis

- [1] K. C. Nicolaou, J. S. Chen, *Classics in Total Synthesis III: Further Targets, Strategies, Methods*, 1<sup>st</sup> edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [2] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [3] J. Lehmann, *Kohlenhydrate: Chemie und Biologie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [4] H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 6. Auflage, Springer, Wiesbaden, **2007**.
- [5] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 1. Auflage, Springer, Wiesbaden, **1989**.
- [6] a) R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Springer, Heidelberg, **2009**; b) J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, 1<sup>st</sup> edition, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [7] A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich, *Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions and More*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [8] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
- [9] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508-524; *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504-519.
- [10] K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron* **1982**, 38, 3347-3354.
- [11] A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683-684.
- [12] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46-49.
- [13] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359-1470.
- [14] M. Ephritikhine, C. Villiers, *Modern Carbonyl Olefination*, 1<sup>st</sup> edition, T. Takeda (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 223-285.
- [15] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, 2. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2010**.
- [16] M. Berthelot, *C. R. Acad. Sci.* **1866**, 62, 905.
- [17] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *J. Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 1-92.
- [18] a) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081-1119; b) B. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471-1477; c) G. Dominguez, J. Perez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3430-3444;

- d) N. Weding, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4525-4538; e) V. Gandon, P. Kumar, J. Louie, Y. Yamamoto, K. Tanaka, R. Takeuchi, Y. Shibata, B. Witulski, J. Grand, S. Li, T. Takahashi, *Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring Construction*, 1<sup>st</sup> edition., K. Tanaka (Ed.), Wiley, Hoboken, NJ, **2013**, 3-322.
- [19] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 539-556; *Angew. Chem.* **1984**, 96, 525-541.
- [20] P. Biagini, T. Funaioli, G. Fachinetti, F. Laschi, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 405-407.
- [21] a) G. Hilt, T. Vogler, W. Hess, F. Galbiati, *Chem. Commun.* **2005**, 1474-1475; b) G. Hilt, W. Hess, T. Vogler, C. Hengst, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5170-5181; c) G. Hilt, C. Hengst, W. Hess, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2293-2297.
- [22] S. R. Pulley, J. P. Carey, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5275-5279.
- [23] F. Fringuelli, A. Taticchi, *The Diels-Alder Reaction*, Wiley, Weinheim, **2002**.
- [24] G. Hilt, *Chem. Rec.* **2014**, 14, 386-396.
- [25] a) P. Wessig, G. Müller, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2051-2063; b) P. Wessig, A. Matthes, U. Schilde, A. Kelling, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2123-2129; c) M. E. Hayes, H. Shinokubo, R. L. Danheiser, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3917-3920; d) J. R. Dunetz, R. L. Danheiser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5776-5777.
- [26] A. Ajaz, A. Z. Bradley, R. C. Burrell, W. H. H. Li, K. J. Daoust, L. B. Bovee, K. J. DiRico, R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 9320-9328.
- [27] A. Basak, S. Mandal, S. S. Bag, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4077-4094.
- [28] R. L. Danheiser, A. E. Gould, R. F. de la Pradilla, A. L. Helgason, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5514-5515.
- [29] S. Saito, M. M. Salter, V. Gevorgyan, N. Tsuboya, K. Tando, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3970-3971.
- [30] a) S. Saito, N. Tsuboya, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5042-5047; b) D. Weibel, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1217-1220.
- [31] V. Gevorgyan, K. Tando, N. Uchiyama, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7022-7025.
- [32] S. Saito, N. Tsuboya, Y. Chounan, T. Nogami, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7529-7532.
- [33] a) V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 232-247; b) V. Gevorgyan, O. V. Zatolochnaya, *Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring*

- Construction*, 1<sup>st</sup> edition, K. Tanaka (Ed.), Wiley, Hoboken, NJ, **2013**, 355-378; c) M. Rubin, A. W. Sromek, V. Gevorgyan, *Synlett* **2003**, 2265-2291.
- [34] a) V. Gevorgyan, N. Sadayori, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8603-8604; b) V. Gevorgyan, A. Takeda, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11313-11314; c) A. Takeda, A. Ohno, I. Kadota, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4547-4548; d) V. Gevorgyan, L. G. Quan, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1244-1247; e) S. Saito, N. Uchiyama, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4338-4341; f) V. Gevorgyan, U. Radhakrishnan, A. Takeda, M. Rubina, M. Rubin, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 2835-2841; g) M. Rubina, M. Conley, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5818-5827; h) O. V. Zatolochnaya, A. V. Galenko, V. Gevorgyan, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1149-1155.
- [35] a) V. Gevorgyan, A. Takeda, M. Homma, N. Sadayori, U. Radhakrishnan, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6391-6402; b) V. Gevorgyan, L. G. Quan, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 568-572; c) O. V. Zatolochnaya, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2013**, 15, 2562-2565.
- [36] a) F. Pünner, G. Hilt, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3617-3619. b) F. Pünner, *Entwicklung neuer Kobalt- und Eisen-katalysierter Reaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [37] P. Röse, F. Pünner, G. Hilt, K. Harms, *Synlett* **2013**, 24, 1101-1104.
- [38] W. Carruthers, I. Coldham, *Modern Methods of Organic Synthesis*, 4<sup>th</sup> edition, Cambridge University Press, Cambridge, **2014**, 370-462.
- [39] B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.* **2010**, 12, 2099-2119.
- [40] H. J. Schäfer, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 2047-2057.
- [41] a) D. Little, M. K. Schwaebe, K. Moeller, I. Tabaković, J.-Y. Nédélec, J. Périchon, M. Troupel, *Electroorganic Synthesis: Bond Formation at Anode and Cathode, Vol. 185*, E. Steckhan (Ed.), Springer, Heidelberg, **1997**; b) K. D. Moeller, *Tetrahedron* **2000**, 56, 9527-9554; c) J. B. Sperry, D. L. Wright, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 605-621.
- [42] J. Jörissen, B. Speiser, *Organic Electrochemistry*, 5<sup>th</sup> edition, O. Hammerich (Ed.), B. Speiser (Ed.), CRC Press, Boca Raton, **2016**, 263-330.
- [43] K. Chiba, Y. Okada, *Organic Electrochemistry*, 5<sup>th</sup> edition, O. Hammerich (Ed.), B. Speiser (Ed.), CRC Press, Boca Raton, **2016**, 531-555.

- [44] a) K. D. Moeller, *Synlett* **2009**, 1208-1218; b) Y.-t. Huang, K. D. Moeller, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4199-4202; c) Y.-t. Huang, K. D. Moeller, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6536-6550.
- [45] a) R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492-2521; b) E. Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 683-701; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 681-699; c) N. O. Yurii, N. E. Michail, I. N. Gennady, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 89.
- [46] C. Amatore, *Basic Concepts*, 5<sup>th</sup> edition, CRC Press, Boca Raton, **2016**.
- [47] M. Platen, E. Steckhan, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1563-1576.
- [48] K. Chiba, T. Arakawa, M. Tada, *Chem. Commun.* **1996**, 1763-1764.
- [49] a) J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; b) R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding Voltammetry*, 1<sup>st</sup> edition, World Scientific Publishing, Singapore, **2007**; c) C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; d) O. Hammerich, B. Speiser, *Organic Electrochemistry*, 5<sup>th</sup> edition, O. Hammerich (Ed.), B. Speiser (Ed.), CRC Press, Boca Raton, **2016**, 97-168.
- [50] E. Steckhan, *Methodenskript: Einführung in die organische Elektrochemie*, Rheinische Friedrichs-Wilhelms-Universität Bonn, **1993**, 1-68.
- [51] a) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267-1300; b) C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mat. Chem.* **2004**, *14*, 494-504; c) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718-747; d) M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132-145; e) L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540-2543; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2588-2591; f) S. R. Waldvogel, S. Trosien, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9109-9119; g) M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900-9930; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10084-10115; h) A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616-6643; i) B. A. G. Hammer, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2103-2140.
- [52] a) P. Rempala, J. Kroulík, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15002-15003; b) P. Rempala, J. Kroulík, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5067-5081; c) B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279-2288; d) L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4748-4760.
- [53] a) G. Lessene, K. S. Feldman, *Modern Arene Chemistry*, 1<sup>st</sup> edition, D. Astruc (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 479-538; b) S. R. Waldvogel, D. Mirk, *Handbook of CH-Transformations, Vol. 1*, G. Dyker (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 251-276.

- 
- [54] a) R. Scholl, J. Mansfeld, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 1734-1746; b) R. Scholl, C. Seer, *J. Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 394, 111-177; c) R. Scholl, O. Dischendorfer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, 51, 452-453; d) R. Scholl, H. Neumann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, 118-126.
- [55] a) C. Kubel, K. Eckhardt, V. Enkelmann, G. Wegner, K. Müllen, *J. Mat. Chem.* **2000**, 10, 879-886; b) C. D. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. E. Bauer, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3139-3147.
- [56] A. McKillop, A. G. Turrell, D. W. Young, E. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6504-6512.
- [57] J. B. Aylward, *J. Chem. Soc. B: Phys. Org.* **1967**, 1268-1270.
- [58] R. A. Kretchmer, R. Glowinski, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2661-2662.
- [59] S. M. Kupchan, A. J. Liepa, V. Kameswaran, R. F. Bryan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6861-6863.
- [60] S. Yamaguchi, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12087-12088.
- [61] R. Rathore, A. S. Kumar, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5847-5856.
- [62] A. A. O. Sarhan, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2730-2744.
- [63] M. Schubert, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 1921-1936.
- [64] a) Y. Kita, M. Gyoten, M. Ohtsubo, H. Tohma, T. Takada, *Chem. Commun.* **1996**, 1481-1482; b) T. Takada, M. Arisawa, M. Gyoten, R. Hamada, H. Tohma, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7698-7706; c) M. Arisawa, S. Utsumi, M. Nakajima, N. G. Ramesh, H. Tohma, Y. Kita, *Chem. Commun.* **1999**, 469-470; d) Y. Kita, M. Egi, T. Takada, H. Tohma, *Synthesis* **1999**, 885-897; e) H. Tohma, H. Morioka, S. Takizawa, M. Arisawa, Y. Kita, *Tetrahedron* **2001**, 57, 345-352; f) H. Tohma, M. Iwata, T. Maegawa, Y. Kita, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9241-9244; g) T. Dohi, A. Maruyama, M. Yoshimura, K. Morimoto, H. Tohma, Y. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6193-6196; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6349-6352; h) K. Morioku, N. Morimoto, Y. Takeuchi, Y. Nishina, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 25824-25831.
- [65] a) L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3474-3477; b) L. Xu, R. Yu, Y. Wang, J. Chen, Z. Yang, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 5744-5750.
- [66] T. Broese, R. Francke, *Org. Lett.* **2016**, 18, 5896-5899.
- [67] a) M. S. Newman, V. K. Khanna, *New J. Org. Synth.* **2009**, 17, 422-423; b) U. H. Brinker, M. Tyner Iii, W. M. Jones, *Synthesis* **1975**, 671.
-

- [68] a) A. E. Wendlandt, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14638-14658; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14848-14868; b) S. Lerch, L.-N. Unkel, P. Wienefeld, M. Brasholz, *Synlett* **2014**, *25*, 2673-2680.
- [69] a) A. Ronlan, V. D. Parker, *Chem. Commun.* **1970**, 1567-1568; b) L. J. Kricka, A. Ledwith, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 294-297; c) A. Ronlan, O. Hammerich, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7132-7138; d) A. Ronlan, V. D. Parker, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1014-1016.
- [70] K. Nyberg, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 503-509.
- [71] T. Morofuji, A. Shimizu, J.-i. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7259-7262; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7371-7374.
- [72] a) A. Kirste, M. Nieger, I. M. Malkowsky, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2273-2277; b) A. Kirste, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3126-3129; c) B. Elsler, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5210-5213; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5311-5314.
- [73] a) A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 971-975; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 983-987; b) A. Kirste, B. Elsler, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3571-3576; c) B. Elsler, A. Wiebe, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12321-12325; d) S. Lips, A. Wiebe, B. Elsler, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10872-10876; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11031-11035; e) A. Wiebe, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11801-11805; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11979-11983.
- [74] H. J. Reich, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 22-30.
- [75] S. E. Denmark, D. Kalyani, W. R. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15752-15765.
- [76] a) K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, *Selenium in Natural Products Synthesis*, 1<sup>st</sup> edition, CIS, Philadelphia, **1984**; b) C. Paulmier, *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, 1<sup>st</sup> edition, J. E. Baldwin (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1986**; c) S. Ranganathan, K. M. Muraleedharan, N. K. Vaish, N. Jayaraman, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5273-5308; d) T. G. Back, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1657-1674; e) C. Santi, S. Santoro, *Organoselenium Chemistry*, 1<sup>st</sup> edition, T. Wirth (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 1-51.

- [77] a) S. Konstantinović, R. Vukićević, M. L. Mihailović, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6511-6512; b) R. Vukićević, S. Konstantinović, M. L. Mihailović, *Tetrahedron* **1991**, 47, 859-865.
- [78] A. I. Popov, D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5346-5349.
- [79] S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2741-2744.
- [80] a) S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2653-2654; b) S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, T. Bannou, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4606-4608; c) O. Niyomura, M. Cox, T. Wirth, *Synlett* **2006**, 251-254; d) D. M. Freudendahl, S. Santoro, S. A. Shahzad, C. Santi, T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8409-8411; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8559-8562.
- [81] a) K. Uneyama, S. Fujibayashi, S. Torii, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4637-4638; b) K. Uneyama, H. Asai, Y. Dan-oh, H. Matta, *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 2005-2007.
- [82] a) J.-C. Harmange, B. Figadère, *Tetrahedron Asymm.* **1993**, 4, 1711-1754; b) U. Hennecke, C. Rösner, T. Wald, T. Robert, M. Oestreich, *Addition Reactions with Formation of Carbon–Halogen Bonds, Vol. 7*, in *Comprehensive Organic Synthesis* 2<sup>nd</sup> edition, P. Knochel (Ed.), G. A. Molander (Ed.), Elsevier, Oxford, **2014**, 638-691.
- [83] a) A. R. Chamberlin, M. Dezube, P. Dussault, M. C. McMills, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5819-5825; b) M. Labelle, Y. Guindon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2204-2210.
- [84] W. C. Still, M. J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 948-950.
- [85] a) J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 319-320; *Angew. Chem.* **1985**, 94, 1604-1605. b) K. Takaku, H. Shinokubo, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6781-6784; c) H. Zhang, D. R. Mootoo, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8134-8135.
- [86] a) S. E. Denmark, M. T. Burk, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2010**, 107, 20655-20660; b) H. Fujioka, R. Maehata, S. Wakamatsu, K. Nakahara, T. Hayashi, T. Oki, *Org. Lett.* **2012**, 14, 1054-1057; c) S. Hajra, B. Maji, A. Karmakar, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8599-8603; d) Y. Tamaru, M. Hojo, S. Kawamura, S. Sawada, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4062-4072.
- [87] M. Curini, F. Epifano, M. C. Marcotullio, F. Montanari, *Synlett* **2004**, 368-370.
- [88] J. A. Miller, M. J. Nunn, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 2691-2694.
- [89] M. Srebnik, R. Mechoulam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1070-1071.
- [90] S. P. Chavan, A. K. Sharma, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4923-4924.

- [91] J. Barluenga, M. Marco-Arias, F. González-Bobes, A. Ballesteros, J. M. González, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1677-1682.
- [92] a) L. L. Miller, E. P. Kujawa, C. B. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2821-2825; b) L. L. Miller, B. F. Watkins, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 4495-4498; c) L. L. Miller, B. F. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1515-1519; d) A. S. Romakhin, Y. A. Babkin, D. R. Khusainova, E. V. Nikitin, Y. M. Kargin, *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1417-1423.
- [93] a) K. Midorikawa, S. Suga, J.-i. Yoshida, *Chem. Commun.* **2006**, 3794-3796; b) Y. Ashikari, A. Shimizu, T. Nokami, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16070-16073.
- [94] K. Kataoka, Y. Hagiwara, K. Midorikawa, S. Suga, J.-i. Yoshida, *Org. Proc. Res. Dev.* **2008**, *12*, 1130-1136.
- [95] S. Torii, T. Inokuchi, F. Akahosi, M. Kubota, *Synthesis* **1987**, 242-245.
- [96] a) J. R. Kuttner, G. Hilt, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5532-5541; b) P. Röse, G. Hilt, *Synthesis* **2016**, *48*, 463-492; c) W. Hess, J. Treutwein, G. Hilt, *Synthesis* **2008**, 3537-3562.
- [97] M. Danz, R. Tonner, G. Hilt, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 377-379.
- [98] a) G. Hilt, F.-X. du Mesnil, S. Lüers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 387-389; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 408-410; b) G. Hilt, S. Lüers, *Synthesis* **2002**, 609-618; c) G. Hilt, S. Lüers, F. Schmidt, *Synthesis* **2004**, 634-638; d) G. Hilt, M. Danz, J. Treutwein, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3322-3325; e) M. A. Bohn, A. Schmidt, G. Hilt, M. Dindaroğlu, H. G. Schmalz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9689-9693; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9863-9866; f) G. Hilt, *Synlett* **2011**, 1654-1659; g) G. Hilt, S. Roesner, *Synthesis* **2011**, 662-668; h) G. Hilt, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4441-4451.
- [99] a) M. Arndt, M. Dindaroğlu, H.-G. Schmalz, G. Hilt, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6236-6239; b) M. Arndt, M. Dindaroğlu, H.-G. Schmalz, G. Hilt, *Synthesis* **2012**, *44*, 3534-3542; c) L. Kersten, G. Hilt, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 863-869.
- [100] a) F. Erver, G. Hilt, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5700-5703; b) F. Erver, G. Hilt, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1884-1887; c) F. Erver, J. R. Kuttner, G. Hilt, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8375-8385.
- [101] a) G. Hilt, J. Treutwein, *Chem. Commun.* **2009**, 1395-1397; b) M. Arndt, A. Reinhold, G. Hilt, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5203-5210; c) G. Hilt, M. Arndt, D. F. Weske, *Synthesis* **2010**, 1321-1324; d) L. Kersten, S. Roesner, G. Hilt, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4920-4923; e) L. Kersten, K. Harms, G. Hilt, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11661-11673.



- [102] O. Hammerich, B. Speiser, *Organic Electrochemistry*, 5<sup>th</sup> edition, O. Hammerich and B. Speiser (Eds.), CRC Press, Boca Raton, **2016**, 559-1102.
- [103] C. C. M. Garcia, *Cobalt Catalyzed Benzannulation of 1,3-Enynes and 1,3-Diynes*, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [104] M. H. Vilhelmsen, J. Jensen, C. G. Tortzen, M. B. Nielsen, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 701-711.
- [105] A. L. K. Shi Shun, E. T. Chernick, S. Eisler, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1339-1347.
- [106] C. A. König, *Elektrochemische Untersuchungen zur SCHOLL-Reaktion*, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2015**.
- [107] P. W. Crawford, E. Carlos, J. C. Ellegood, C. C. Cheng, Q. Dong, D. F. Liu, Y. L. Luo, *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 2399-2403.
- [108] G. Hilt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1720-1721; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1760-1762.
- [109] K. Tetsuya, K. Jun, K. Kengo, T. Hiroyuki, *Novel m-Terphenyl Compound and Organic Light Emitting Device Including the Same*, US Patent: 20130037788, Canon Kabushiki Kaisha (Ed.), **2012**.
- [110] S. R. McLaren, D. J. Tate, O. R. Lozman, G. H. Mehl, R. J. Bushby, *J. Mat. Chem. C* **2015**, 3, 5754-5763.
- [111] M. Schubert, J. Leppin, K. Wehming, D. Schollmeyer, K. Heinze, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2494-2497; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 2527-2530.
- [112] a) S. R. Waldvogel, D. Mirk, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4769-4772; b) M. C. Schopohl, A. Faust, D. Mirk, R. Fröhlich, O. Kataeva, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2987-2999; c) M. Schubert, P. Franzmann, A. Wünsche von Leupoldt, K. Koszinowski, K. Heinze, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1156-1159; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 1168-1172.
- [113] M. Rehan, S. Maity, L. K. Morya, K. Pal, P. Ghorai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7728-7732; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 7859-7863.
- [114] A. Pradhan, P. Dechambenoit, H. Bock, F. Durola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12582-12585; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12790-12793.
- [115] a) D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.* **1998**, 15, 113-158; b) M. M. Faul, B. E. Huff, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2407-2474; c) A. Lorente, J. Lamariano-Merketegi, F. Albericio, M. Álvarez, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 4567-4610; d) A. Voituriez, A. Marinetti, M. Gicquel, *Synlett* **2015**, 26, 142-166.

- [116] a) J. E. Forbes, R. N. Saicic, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3791-3802; b) M. Seitz, O. Reiser, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, *9*, 285-292; c) A.-C. Le Lamer, N. Gouault, M. David, J. Boustie, P. Uriac, *J. Comb. Chem.* **2006**, *8*, 643-645; d) T. G. Elford, A. Ulaczyk-Lesanko, G. De Pascale, G. D. Wright, D. G. Hall, *J. Comb. Chem.* **2009**, *11*, 155-168; e) A.-C. Le Lamer, H. Authier, I. Rouaud, A. Coste, J. Boustie, B. Pipy, N. Gouault, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 3819-3822.
- [117] K. Han-Young, J. Yumi, Y. Yeon-Kwon, Y. Ji-Yeon, L. Younghoon, L. Sang-Joon, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 1819-1826.
- [118] a) A. Schmidt, G. Hilt, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2708-2711; b) A. Schmidt, E. Maiterth, G. Hilt, *Synthesis* **2014**, *46*, 2040-2044.
- [119] a) M. Gruttadauria, P. Lo Meo, R. Noto, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1819-1826; b) O. Arjona, R. Fernandez de la Pradilla, J. Plumet, A. Viso, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 772-774; c) P. Van de Weghe, S. Bourg, J. Eustache, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7365-7376.
- [120] S. P. Emge, *Zyklisierung von 1,4-Dienen mittels elektrochemisch vermittelter Oxoselenierung*, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [121] a) M. Platen, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1679-1694; b) T. Fuchigami, K. Mitomo, H. Ishii, A. Konno, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 30-33; c) K. Takahashi, T. Furusawa, T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, *Electrochim. Acta* **2012**, *77*, 47-53.
- [122] M. Kienel, *Elektrochemische Oxigenierung und Fluorierung von Organoselenverbindungen*, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [123] H. E. Zimmerman, R. D. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6276-6289.
- [124] J.-i. Yoshida, S. Suga, S. Suzuki, N. Kinomura, A. Yamamoto, K. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9546-9549.
- [125] S. Nakamura, J. Iwami, H. Matsuda, H. Wakayama, Y. Pongpiriyadacha, M. Yoshikawa, *Chem. Pharm. Bull.* **2009**, *57*, 1267-1272.
- [126] K. Mark, *Allylische Oxidation von  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ethern zu den korrespondierenden Estern bzw. Lactonen*, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2015**.
- [127] X. Han, Z. Zhou, C. Wan, Y. Xiao, Z. Qin, *Synthesis* **2013**, *45*, 615-620.
- [128] K. Kitazawa, T. Kochi, M. Nitani, Y. Le, Y. Aso, F. Kakiuchi, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 300-302.

- 
- [129] R. K. Mohamed, S. Mondal, J. V. Guerrero, T. M. Eaton, T. E. Albrecht-Schmitt, M. Shatruk, I. V. Alabugin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12054-12058; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 12233-12237.
- [130] Y. Choi, T. Chatterjee, J. Kim, J. S. Kim, E. J. Cho, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 6804-6810.
- [131] T. Dohi, Y. Kita, *Chem. Commun.* **2009**, 2073-2085.
- [132] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [133] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4<sup>th</sup> edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**.
- [134] M. Arndt, *Regioselektive Kobalt-katalysierte Synthese von acyclischen und cyclischen 1,4-Dienen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [135] J.-K. Cheng, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 42-45.
- [136] F. Pünner, G. Hilt, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3617-3619.
- [137] B. Kang, J. M. Lee, J. Kwak, Y. S. Lee, S. Chang, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7661-7664.
- [138] C. Harcken, R. Brückner, *New J. Chem.* **2001**, 25, 40-54.
- [139] L. Su, J. Dong, L. Liu, M. Sun, R. Qiu, Y. Zhou, S.-F. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 12348-12351.
- [140] S. Biswas, K. Mullick, S.-Y. Chen, D. A. Kriz, M. D. Shakil, C.-H. Kuo, A. M. Angeles-Boza, A. R. Rossi, S. L. Suib, *ACS Catalysis* **2016**, 6, 5069-5080.
- [141] D. X. Liu, F. L. Li, H. X. Li, W. J. Gong, J. Gao, J. P. Lang, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4817-4822.
- [142] J. Park, E. Park, A. Kim, S.-A. Park, Y. Lee, K.-W. Chi, Y. H. Jung, I. S. Kim, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2214-2219.
- [143] H. Lee, Y. Yi, C. H. Jun, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 3485-3490.
- [144] W. Shi, Y. Luo, X. Luo, L. Chao, H. Zhang, J. Wang, A. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14713-14720.
- [145] M. A. Christensen, M. Rimmen, M. B. Nielsen, *Synlett* **2013**, 24, 2715-2719.
- [146] N. A. Danilkina, L. Y. Gurskaya, A. V. Vasilyev, I. A. Balova, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2016, 739-747.
- [147] D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, M. Kaupp, M. Driess, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 15617-15626.
-

- [148] G. A. Molander, L. N. Cavalcanti, B. Canturk, P.-S. Pan, L. E. Kennedy, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7364-7369.
- [149] C.-J. Zhao, D. Xue, Z.-H. Jia, C. Wang, J. Xiao, *Synlett* **2014**, *25*, 1577-1584.
- [150] A. M. Mfuh, J. D. Doyle, B. Chhetri, H. D. Arman, O. V. Larionov, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2985-2988.
- [151] R. Srinivasan, R. Senthil Kumaran, N. S. Nagarajan, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 47697-47700.
- [152] D. Reinhard, F. Rominger, M. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9342-9348.
- [153] F. Nourmohammadian, T. Wu, N. R. Branda, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10954-10956.
- [154] X. Cong, H. Tang, X. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14367-14372.
- [155] M. L. Hossain, F. Ye, Z. Liu, Y. Xia, Y. Shi, L. Zhou, Y. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8689-8699.
- [156] G. Brancolini, F. Negri, *Carbon* **2004**, *42*, 1001-1005.
- [157] a) S. Movahhed, J. Westphal, M. Dindaroğlu, A. Falk, H. G. Schmalz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7381-7384; b) Y. N. Timsina, S. Biswas, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6215-6218.
- [158] M. P. Quinn, M.-L. Yao, L. Yong, G. W. Kabalka, *Synthesis* **2011**, 3815-3820.
- [159] B. J. Stokes, L. Liao, A. M. de Andrade, Q. Wang, M. S. Sigman, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4666-4669.
- [160] H. Iida, M. Tanaka, C. Kibayashi, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1909-1912.
- [161] U. Kazmaier, S. Lucas, M. Klein, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2429-2433.
- [162] K. S. Madden, S. David, J. P. Knowles, A. Whiting, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11409-11412.
- [163] T. H. Chan, C. J. Li, *Organometallics* **1990**, *9*, 2649-2650.
- [164] H. Yoshino, S. Matsubara, K. Oshima, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluor. Chem.* **2005**, *126*, 121-123.
- [165] M. M. Midland, Y. C. Kwon, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 229-230.